

Evaluierung elektrochemischer Verfahren zur Entfernung organischer Kontaminanten aus salinaren Prozessabwässern

**Dissertation
zur Erlangung des Grades
"Doktor
der Naturwissenschaften"
im Promotionsfach Chemie**

**am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz**

Christian Abt

geb. in Mainz

Mainz, den 31.03.2023

Dekanin: Prof. Dr. Tanja Schirmeister

1.Berichterstatter: Prof. Dr. Tobias Reich

2.Berichterstatter: Prof. Dr. Siegfried Waldvogel

Prüfungstermin: 31.03.2023

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

1. Einleitung	7
2. Theoretische Grundlagen	10
2.1. Aktivkohle	10
2.1.1. Von Holz zu Aktivkohle – Die lange Geschichte Kohlenstoff basierter Adsorber	10
2.1.2. Der Aktivierungsprozess	11
2.1.3. Die Eigenschaften – Poren, Struktur und Oberflächenchemie	12
2.2. Adsorption	15
2.2.1. Ein Überblick	15
2.2.2. Isothermenmodelle	17
2.2.2.1. Lineare Isotherme	18
2.2.2.2. Freundlich Isotherme	18
2.2.2.3. Langmuir Isotherme	19
2.2.2.4. Sips Isotherme	19
2.2.2.5. Frumkin-Fowler-Guggenheim Isotherme	20
2.2.2.6. BET Isotherme	21
2.2.2.7. Weitere Modelle	22
2.2.2.8. Mehrkomponentensysteme – die Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST)	23
2.2.3. IUPAC Klassifikation experimenteller Isothermen	26
2.2.4. Oberfläche, Porenradien und Verteilung	28
2.2.5. Kinetik	30
2.2.5.1. Äußerer Stofftransport	31
2.2.5.2. Innerer Stofftransport	32
2.2.5.3. Linear driving force Modell	35
2.3. Elektrosorption	35
2.3.1. Die elektrolytische Doppelschicht	35
2.3.1.1. Das Helmholtz Modell	35
2.3.1.2. Das Gouy-Chapman Modell	36
2.3.1.3. Das Stern Modell	38
2.3.1.4. Erweiterungen durch Grahame sowie Bockris, Müller und Devanathan	39
2.3.2. Elektrosorptionsreaktion und Wertigkeit	41
2.3.3. Kapazitive Deionisation (CDI)	48
3. Material, Methoden, Experimente	55
3.1. Adsorber	55
3.1.1. Aktivkohlemuster	55
3.1.2. Thermische Modifikation der Aktivkohle	55
3.1.3. Purechem Ecomite Elektroden	55

3.1.4. Eigene Elektroden	56
3.1.5. Magnetische Partikel	56
3.2. Analytik	57
3.2.1. Rasterelektronenmikroskopie (REM)	57
3.2.2. Zeta-Potential	57
3.2.3. Oberfläche, Porenverteilung, -Volumen sowie Gasadsorptionsisothermen	57
3.2.4. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	58
3.2.5. Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)	58
3.2.6. pH-Messungen	58
3.3. Adsorptionsisothermen und Kinetik	59
3.3.1. Adsorptionsisothermen	59
3.3.2. Kinetik	59
3.4. Kohlenstoff-Pulver-Elektroden (CPE)	60
3.4.1. Zielsetzung	60
3.4.2. Hintergrund	60
3.4.3. Herstellung der Kohlenstoff-Pulver-Elektroden	62
3.4.4. Zykelvoltammetrische Untersuchungen an Kohlenstoff-Pulver-Elektroden	62
3.4.5. Die Analytlösungen	64
3.4.6. Auswertung zykelvoltammetrischer Untersuchungen	64
3.5. Kapazitive Deionisation (CDI)	68
3.5.1. Zielsetzung	68
3.5.2. Die Zellen	68
3.5.3. Die Analytlösungen	69
3.5.4. Durchführung	69
3.6. Filterpressenzellen & Aktivkohlefestbetten	70
3.6.1. Zielsetzung	70
3.6.2. Die Filterpressenzellen	70
3.6.3. Die Analytlösungen	71
3.6.4. Durchführung	71
3.6.5. Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit partikulärer Elektroden	75
3.6.6. Potentialverteilung in partikulären Elektroden	75
3.7. Filterpressenzelle mit variabler Schichtdicke	78
3.7.1. Zielsetzung	78
3.7.2. Stoffumsatz und aktive Elektrodenfläche	78
3.7.3. Die Zelle	79
3.7.4. Die Analytlösungen	80
3.7.5. Durchführung	80
3.8. Elektrochemische Modifikation der Aktivkohle	81
3.8.1. Zielsetzung	81
3.8.2. Durchführung	81

3.9. Magnetisch stabilisierter Wirbelbettreaktor	81
3.9.1. Zielsetzung	81
3.9.2. Der Reaktor	81
3.9.3. Durchführung	82
4. Ergebnisse	83
4.1. Analytik	83
4.1.1. Rasterelektronenmikroskopische Bilder	83
4.1.2. Gasisothermen	85
4.1.3. XPS Analysen	87
4.1.4. Zeta-Potential Bestimmung	87
4.1.5. Zusammenfassung Analytik	89
4.2. Adsorption ohne Potentialeinfluss	89
4.2.1. Adsorptionsisothermen	89
4.2.1.1. Übersicht	89
4.2.1.2. Isothermen in saurer NaCl Lösung	91
4.2.1.3. Isothermen in schwach saurer NaCl Lösung	92
4.2.1.4. Isothermen bei Variation des Elektrolytanions	94
4.2.1.5. Isothermen bei kompetitiver Adsorption aus Mischungen	95
4.2.1.6. Freundlich Koeffizienten	97
4.2.2. Adsorptionskinetik	98
4.3. Kohlenstoff-Pulver-Elektroden (CPE)	101
4.3.1. Veränderungen in den Spektren durch Zyklisierung	101
4.3.2. Änderung der Lage der Stromwellen unter Variation des pH-Werts	102
4.3.3. Differenzierung zwischen (pseudo-)kapazitiven und faradayschen Strömen	104
4.3.4. Reproduzierbarkeit der Ergebnisse	109
4.3.5. Experimente in saurer & basischer NaCl Lösung	114
4.3.6. Experimente in schwach saurer NaCl Lösung	115
4.3.7. Einfluss des Elektrolytanions	120
4.3.8. Elektroden auf Basis thermisch modifizierter Aktivkohle	123
4.4. Kapazitive Deionisation (CDI)	125
4.4.1. Purechem Ecomite Elektroden	125
4.4.1.1. Bestimmung des optimalen Potentialfensters	125
4.4.1.2. pH-Abhängigkeit der Elektrosorption	129
4.4.1.3. Zyklendauer	130
4.4.1.4. Elektrosorption aus NaCl haltiger Lösung	133
4.4.1.5. Elektrosorption unter Variation des Elektrolytanions	135
4.4.1.6. Kompetitive Elektrosorption aus einer Mischung	136
4.4.2. Beschichtete und kalandrierte Elektroden	138

4.5. Filterpressenzellen	140
4.5.1. Kontinuierliche Prozessführung	140
4.5.1.1. pH-Abhängigkeit der Adsorption	140
4.5.1.2. Potentialabhängigkeit der Adsorption	142
4.5.2. Diskontinuierliche Prozessführung	147
4.5.2.1. pH-Abhängigkeit der Adsorption	147
4.5.2.2. Potentialabhängigkeit der Adsorption	148
4.5.3. Filterpressenzellen mit variabler Schichtdicke	152
4.6. Elektrochemische Modifikation der Aktivkohlen	155
4.7. Magnetisch stabilisierter Wirbelbettreaktor	156
5. Zusammenfassung und Diskussion	158
6. Literaturverzeichnis	169
7. Anhang	I – XI

Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Evaluierung elektrochemischer Verfahren zur Entfernung kleiner polarer oder geladener organischer Verbindungen aus salzhaltigen wässrigen Lösungen sowie ein Vergleich zwischen stromloser Adsorption und potentialgesteuerter Elektrosorption.

Die praktischen Arbeiten wurden durchgeführt am Dechema Forschungsinstitut in Frankfurt am Main. Es wurden Experimente zur stromlosen Adsorption von kurz- und mittelkettigen Carbonsäuren an Aktivkohle aus saurer, schwach saurer sowie basischer Lösung vor dem Hintergrund verschiedener anorganischer Salze durchgeführt. Die Grundlagen einer Potential gesteuerten Elektrosorption wurden an Kohlenstoff-Pulver-Elektroden erarbeitet. Vergleichend betrachtet wurde die Elektrosorption kurz- sowie mittelkettiger Carbonsäuren an quasi 2-dimensionalen Elektroden, 3-dimensionalen Festbetten aus granulierter Aktivkohle sowie einem Wirbelbettreaktor.

Die stromlose Adsorption im basischen pH Bereich erwies sich aufgrund elektrostatischer Repulsion zwischen der negativ geladenen Aktivkohleoberfläche und den Carbonsäureanionen stark gehemmt. Aus saurer Lösung konnten erheblich höhere Gleichgewichtsbeladungen der Kohle erzielt werden. Eine Erhöhung der Konzentration des anorganischen Salzes führte zu einer moderaten Minderung der Adsorptionsleistung, dennoch wurde ein deutlicher Selektionsvorteil der neutralen Carbonsäure Moleküle in Abhängigkeit von ihrer Kettenlänge gegenüber den anorganischen Ionen beobachtet. Die Potentialwirkung auf geladene Teilchen war erheblich größer als auf neutrale Moleküle. Für eine effektive Elektrosorption muss in Abhängigkeit von dem pK_s Wert der zu adsorbierenden Carbonsäure sowie dem pH_{PZC} der Aktivkohle ein gezieltes pH-Management der Lösung betrieben werden, um einerseits mehrheitlich geladene Carbonsäureanionen in Lösung zu generieren, andererseits nicht durch die erforderliche Kompensation negativer Oberflächenladungen die Stromeffizienz der Elektrosorptionsreaktion zu reduzieren. Durch Oxidation reaktiver Zentren entstanden unter Potentialbelastung zusätzliche funktionelle Sauerstoffgruppen auf der Kohlenoberfläche, die aufgrund einer Verschiebung des Nullladungspunkts (PZC) sowie Porenblockade die Adsorptionsleistung sowie die Effizienz reduzierten. Entgegen den Findungen im Rahmen der stromlosen Adsorption hatte die Konzentration verschiedener anorganischer Salze einen erheblich mindernden Einfluss auf die Elektrosorptionsleistung und -effizienz der organischen Modellsubstanzen.

Die langsame Kinetik der kapazitiven Aufladung begrenzt die technisch sinnvolle Schichtdicke einer partikulären Elektrode auf wenige Zentimeter. Im Sinne eines schnellen, zyklischen Adsorptions-/Desorptionsprozesses zeigte sich die kapazitive Deionisation mit quasi 2-D Elektroden einer partikulären Elektrode überlegen. Die Ladungseffizienz einer Elektrosorptionsreaktion vor dem Hintergrund eines im Überschuss vorliegenden anorganischen Salzes erwies sich als gering, weshalb sich dieses Verfahren nur bei moderaten Salzkonzentrationen wirtschaftlich umsetzen lässt. Als Alternative zu einer Elektrosorptions-/Desorptionsreaktion an 2-D Elektroden böte sich im Falle höherer Salzkonzentrationen eine gezielte elektrochemische pH-Steuerung über ein Elektrolysemodul zur Forcierung der Adsorption respektive Unterstützung der Desorption organischer Kontaminanten unter Ausnutzung der insgesamt betrachtet höheren Adsorptionskapazität eines 3-D Festbettadsorbens an.

1. Einleitung

Bei der technischen Synthese organischer Wertstoffe wie Pflanzenschutzmittel, Farbstoffe oder Pharmaka fallen oftmals große Mengen organische Kontaminanten enthaltende, saline Abwässer an. Die Reinigung dieser Abwässer, zur Vermeidung eines Schadstoff- und/oder Salzeintrags in die Umwelt, mit den damit einhergehenden negativen Auswirkungen auf aquatische Ökosysteme sowie die Rückführung der darin enthaltenden Wertstoffe in den Produktionskreislauf ist eine sowohl unter ökonomischen wie auch ökologischen Gesichtspunkten zentrale Aufgabe auf dem Weg zu einer modernen, nachhaltig wirtschaftenden Industriegesellschaft.

Ein seit Jahrzehnten etabliertes Verfahren ist dabei die Reinigung mittels Aktivkohlefiltration. Im Falle großer, hydrophober, insbesondere aromatischer Verbindungen lassen sich damit gute Reinigungsleistungen und hohe Beladungen der Aktivkohle erzielen. Allerdings muss die Aktivkohle nach Erschöpfung ihrer Adsorptionskapazität ex situ kosten- weil energieaufwendig regeneriert oder deponiert werden. Eine Rückgewinnung der organischen Wertstoffe ist nicht möglich. Die Regeneration erfolgt zumeist mittels thermischer Verfahren, die mit einem Massenverlust von durchschnittlich 10 % sowie in vielen Fällen einer Verschlechterung der Adsorptionsleistung einhergeht.^[1] Die Zahl der realisierbaren Belade-/Regenerationszyklen ist somit stark begrenzt.

Da die Adsorptionsneigung eines gelösten Stoffs umgekehrt proportional zu seiner Löslichkeit in dem Lösungsmittel, aus dem die Adsorption erfolgt, ist (Regel nach Lundelius), lassen sich kleine, stark polare Moleküle oder ionische Verbindungen im Gegensatz zu großen, hydrophoben Molekülen nur schlecht aus wässrigen Lösungen an Kohle adsorbieren, die erzielbaren Beladungen sind gering. Um dennoch hinreichende Reinigungsleistungen zu erreichen, sind entweder größere Filter oder ein häufigerer Austausch der Aktivkohle notwendig, beide Ansätze bedingen höhere Investitionskosten.

Eine Alternative stellen elektrochemische Verfahren dar, dabei werden getrieben durch eine von außen aufgeprägte Potentialdifferenz zwischen Elektrode und umgebender Flüssigkeit bevorzugt geladene Verbindungen temporär durch elektrostatische Wechselwirkungen in der Grenzschicht zwischen fester und flüssiger Phase gespeichert. Im Falle einer positiv polarisierten Elektrode werden vorrangig negativ geladene Anionen angereichert, an einer negativ polarisierten Elektrode positiv geladene Kationen. Man spricht von einer Potential gesteuerten Adsorption oder kurz Elektrosorption.

Eine kostenintensive ex situ Regeneration wie im Falle der Aktivkohlefiltration entfällt, die Regeneration/Desorption erfolgt in situ durch Rücknahme oder Umkehr des Potentials. Es resultieren eine abgereicherte Lösung im Adsorptionszyklus sowie eine aufkonzentrierte Lösung im Desorptionszyklus.

Im Optimalfall handelt es sich bei der Elektrosorption um einen rein kapazitiven Prozess, das Potentialfenster der Reaktion wird derart gewählt, dass auf der einen Seite hohe Adsorptions-/Desorptionsleistungen erzielt, andererseits aber unerwünschte, die Stromeffizienz sowie die Stabilität der Elektroden reduzierende, faradaysche Nebenreaktionen

[1] Berenguer [2010], Garcia-Otón [2005], Narbaitz [2009], Wang [2009]

wie zum Beispiel die Wasserelektrolyse oder Degradation des Elektrodenmaterials vermieden werden. Unter Einhaltung geeigneter Betriebsparameter stellt sich ein zyklischer Betrieb des Elektrosorbers mit wechselnden Adsorptions-/Desorptionsphasen hoher Repetitionsrate als effiziente, kostengünstige und umweltverträgliche Technik dar.

Elektrochemische Prozesse finden wie bereits erwähnt an der Grenzfläche zwischen Elektrode und umgebender Flüssigkeit statt. Um hohe Reaktionsraten zu ermöglichen, ist es daher zweckmäßig ein Elektrodenmaterial mit möglichst großer Oberfläche in Relation zu seinem Volumen zu wählen. Weitere erforderliche Eigenschaften sind elektrische Leitfähigkeit, gute mechanische Festigkeit, hohe Korrosionsbeständigkeit, hinreichende Verfügbarkeit und moderate Kosten.^[2] Dieses vielfältige Anforderungsprofil wird am besten durch Kohlenstoff basierten Materialien erfüllt. Aufgrund ökonomischer Einflussfaktoren erweist sich Aktivkohle als geeigneter Kandidat im Hinblick auf spätere (groß-)technische Anwendungen. In Forschungsarbeiten wird jedoch auch über den Einsatz alternativer Kohlenstoff basierter Materialien wie Graphen^[3], Kohlenstofffasern^[4], Gewebe^[5], Vliese^[6], Schäume^[7] oder Nanoröhrchen^[8] berichtet.

Bei der Herstellung einer Aktivkohle basierten Elektrode sowie dem Design der Zelle/des Reaktors zum Zwecke der Elektrosorption existieren verschiedene Varianten. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen 2-dimensionalen und 3-dimensionalen Elektroden sowie flow by und flow through Architekturen. Im flow by Modus fließt die zu reinigende Lösung an der Elektrode vorbei, im flow through Modus wird die poröse Elektrode von der Flüssigkeit durchströmt.

Quasi 2-dimensionale Elektroden werden auf Basis gepulverter Aktivkohle generiert, oftmals unter Addition organischer Binder in Form von PTFE oder PVDF sowie Leitruß, um einerseits eine bessere mechanische Beständigkeit der Elektroden zu erzielen, andererseits den elektrischen Widerstand zu reduzieren. Die Elektroden können aus den pulvrigen Gemischen der Feststoffe gewalzt, gepresst, gesintert oder unter Zugabe eines Lösungsmittels aus den erhaltenen sogenannten Slurries auf einen Träger gesprüht oder gestrichen werden. Auf Basis 2-dimensionaler Elektroden sind an zahlreichen Standorten weltweit technische Elektrosorber zur Trinkwasseraufbereitung durch Entsalzung von Brack- und Meerwasser in Planung oder bereits im Einsatz. Die Technologie nennt sich kapazitive Deionisation (CDI).

Im Gegensatz zu quasi 2-dimensionalen Elektroden wie sie im Rahmen der kapazitiven Deionisation Anwendung finden, bei denen nur die äußere Schicht der mikro- und nanoskaligen Kohlenstoffpartikel in direktem Kontakt mit der zu reinigenden Lösung steht, bieten durchströmte Aktivkohle-Festbett-Zellen und Reaktoren den Vorteil einer deutlich größeren massenspezifischen Oberfläche. Eine aufwendige Elektrodenpräparation entfällt, die Zell-/Reaktordesigns sind zumeist recht einfach.

[2] Badosz [2006], Kang [2014], Oren [2008], Pandolfo [2006], Porada [2013], Yeh [2015]

[3] Baoping [2012], Li [2011], Li [2015], Zhang [2012]

[4] El-Deen [2014], Han [2007], Huang [2012], Woodard [1986], Zhan [2012]

[5] Ania [2007], Ayranci [2005], Bayram [2012], Bouhadana [2011], Gineys [2017], Niu [2002], Oh [2006]

[6] Ayranci [2001], Rong [2005]

[7] Gabelich [2002], Gao [2014], Haro [2011], Omosebi [2014], Xu [2008], Zafra [2013]

[8] Pan [2009], Yang [2013]

1. Einleitung

Nachteilig wirkt sich eine inhomogene Potentialverteilung aufgrund langsamer kapazitiver Aufladung der großen Oberfläche innerhalb des Betts sowie mögliche Verstopfungen durch Gasblasen oder partikuläre Fremdstoffe aus.

Wirbelbetten ermöglichen im Vergleich zu Festbetten einen schnelleren flüssigkeitsseitigen Stofftransport. Die Fluidisierung der Partikel wird generiert durch den zugeleiteten Flüssigkeitsstrom, dem die Sedimentation aufgrund der Schwerkraft der Partikel entgegen wirkt. In Kombination mit einer elektrochemischen Polarisierung ergibt sich die Herausforderung einer suffizienten elektrischen Kontaktierung des Partikelbetts, die nur bei moderater Bettexpansion gewährleistet ist. Die Durchflussgeschwindigkeiten in herkömmlichen unstabilisierten Wirbelbettreaktoren sind dadurch limitiert.

In einem magnetisch stabilisierten Wirbelbett begrenzt zusätzlich das externe Magnetfeld die Expansion des Partikelbetts bei Fluidisierung, so dass eine bessere Kontaktierung respektive eine höhere Durchflussrate erzielt werden kann. Nachteilig wirken sich die hohen Investitionskosten bei der Herstellung magnetischer Adsorberpartikel, das komplexere Reaktordesign sowie der zusätzliche Energiebedarf zur Generierung des Magnetfelds aus.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei Teile. Im Rahmen des ersten Teils soll ein grundlegendes Verständnis für die stromlose Adsorption kleiner, hoch polarer respektive geladener organischer Kontaminaten an Aktivkohle entwickelt und ein Zusammenhang zwischen den physikochemischen Eigenschaften einzelner Aktivkohlemuster und deren Adsorptionsleistung hergestellt werden. Als Modellkontaminanten werden dabei kurzkettig Carbonsäuren vor einem Hintergrund gelöster Natriumchlorid, Natriumsulfat sowie Natriumdihydrogenphosphat Salze gewählt. Im zweiten Teil werden die Grundlagen der Potential induzierten Adsorption (Elektrosorption) mittels zykovoltametrischer Untersuchungen an Kohlenstoff-Pulver-Elektroden erarbeitet. Auf diesen Grundlagen aufbauend wird im dritten Teil der Arbeit die Elektrosorptionsreaktion der Modellkontaminanten in den obig beschriebenen 2- respektive 3-dimensionalen Zell-/Reaktorarchitekturen (CDI-Zelle, Festbettreaktor, Wirbelbettreaktor) evaluiert und mit den Ergebnissen der stromlosen Adsorptionsexperimente verglichen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Aktivkohle

Das Kapitel 2.1. Aktivkohle basiert inhaltlich auf den Büchern Bandosz [2006], Bansal [2005], Çeçen [2012], Marsh [2006] und Worch [2012], explizite Verweise auf einzelne Literaturstellen finden sich im Text.

2.1.1. Von Holz zu Aktivkohle – Die lange Geschichte Kohlenstoff basierter Adsorber

Erste schriftliche Zeugnisse um das Jahr 1600 v. Chr., die die Nutzung der adsorbierenden Eigenschaften von Kohle (Holzkohle) zu medizinischen Zwecken belegen, stammen aus dem alten Ägypten. Auch nachfolgende antike Hochkulturen wie die Griechen und Römer verwendeten Holzkohle zum Beispiel zur Behandlung von Vergiftungen des Verdauungstrakts, als Wundauflagen und als Desinfektionsmittel. Überlieferungen in Sanskrit lassen auf den Einsatz von Holzkohle zur Filtration von Trinkwasser schließen. Die Phönizier nutzten gekohlte Holzfässer, um die Haltbarkeit des darin transportierten Trinkwassers zu verlängern.^[9]

Erst mit Begründung der modernen Chemie wurde die bis dato zumeist auf Erfahrungen und zufälliger Wahrnehmung ihrer Wirkung beruhende Verwendung der Holzkohle ersetzt durch ein tiefergehendes Verständnis auf Basis systematisch, messender Experimente.

Vorreiter dieser Entwicklung waren im ausgehenden 18. Jahrhundert C.W. Scheele mit Untersuchungen zur Adsorption von Gasen an Holzkohle, J.T. Lowitz, welcher sich mit der Beseitigung von Schadstoffen aus Wasser und der Entfärbung von Flüssigkeiten mit Hilfe von Holzkohle befasste sowie D.M. Kehl, der einerseits den üblen Geruch nekrotischen Gewebes mit Hilfe von Tierkohle zu mindern suchte und darüber hinaus die Klärung von Zuckerlösungen betrieb.^[10]

Diese neuen Erkenntnisse führten bereits 1794 in England zur ersten großtechnischen Anwendung von Holzkohle als Entfärbungsmittel in der aufkeimenden Zuckerindustrie. Einfache Holzkohle verfügt jedoch nur über eine sehr geringe Adsorptionskapazität. Eine Steigerung dieser Kapazität wurde erzielt durch den Einsatz körniger Knochen- oder Blutkohle um 1815.

Mit Knochenkohle gelang auch erstmalig eine Regenerierung eines Adsorbers durch Erhitzen, womit der Grundstein für die noch heute gängige Praxis der thermischen Regenerierung/Reaktivierung von Aktivkohle gelegt wurde.^[11]

Da Knochenkohle jedoch zu einem beträchtlichen Teil aus anorganischem Material insbesondere Calciumphosphat besteht, kann man sie aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften eher als eine Nebenentwicklung auf dem Weg zu moderner Aktivkohle betrachten.

Aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit von Knochenkohle gab es zudem permanente Bestrebungen, diese wieder durch Holzkohle mit verbesserten Adsorptionseigenschaften zu ersetzen.

[9] Dabrowski [2001], Robens [2010], Wildner [2014]

[10] Bathen [2001], Robens [2010], Wildner [2014]

[11] Bailleul [1953]

Der Durchbruch gelang um die vorletzte Jahrhundertwende Raphael Ostrejko, der 1900 die Behandlung pflanzlicher Materialien mit Metallchloriden und 1901 die Aktivierung von Holzkohle mit Kohlendioxid und überhitztem Wasserdampf zum Patent anmeldete.^[12]

In den Jahren 1909 bis 1915 nahmen daraufhin mehrere Fabriken im heutigen Polen, Tschechien, Österreich, Holland und Deutschland die Produktion von Aktivkohle auf. Die beiden von Ostrejko entwickelten Verfahren der chemischen sowie der Gasaktivierung bilden noch heute die Grundlage moderner Verfahrenstechniken.^[13]

Befeuert wurde die Entwicklung auch durch die Notwendigkeit zur Produktion effektiver Gasmasken zum Schutz vor Giftgasangriffen während des 1. Weltkriegs. Im Zuge dessen stellte allein die Bayer AG mehrere Zehn-Millionen Filter mit durch Zinkchlorid aktivierter Holzkohle her.^[14]

Parallel dazu wurden Verfahren zur Abtrennung und Rückgewinnung organischer Wertstoffe aus Prozessabluft entwickelt, so dass bereits 1919 die erste Aktivkohle Adsorptionsanlage für Alkohol und Benzoldämpfe im Bayerwerk Elberfeld in Betrieb genommen werden konnte.^[15]

1929 wurde erstmalig ein Wasserwerk in Hamm mit Aktivkohlefiltern ausgerüstet.^[16]

Erste Studien zur elektrochemischen Demineralisierung von Salzwasser mittels poröser Kohlenstoffelektroden unternahm in den späten 1950iger/Anfang der 1960iger Jahre die Gruppe um G.W. Murphy.^[17]

In den folgenden Jahrzehnten stieß das Thema jedoch nur bei wenigen Forschergruppen auf größere Resonanz.

Erst Mitte der 1990iger Jahre rückte eine Gruppe um J.C. Farmer am Lawrence Livermore National Laboratory die Thematik der sogenannten Kapazitiven Deionisation in den Mittelpunkt eines bis zum heutigen Zeitpunkt weltweit wachsenden Forschungsinteresses.^[18]

2.1.2. Der Aktivierungsprozess

Zur Herstellung von Aktivkohle eignen sich diverse kohlenstoffhaltige Ausgangsmaterialien einerseits fossile wie Braunkohle, Steinkohle und Torf andererseits auch nachwachsende Rohstoffe darunter Holz und Pflanzenfasern, Nussschalen sowie Oliven- oder Obstkerne.^[19]

Die Konversion der Ausgangsmaterialien in Aktivkohle erfolgt wie bereits erwähnt entweder über die sogenannte chemische oder die Gasaktivierung.

Der Prozess der Gasaktivierung unterteilt sich in zwei Schritte, erstens die Karbonisierung und zweitens die eigentliche Aktivierung.

Die Karbonisierung des Ausgangsmaterials erfolgt bei Temperaturen zwischen 600 und 1000 °C unter inerter Atmosphäre.

[12] Brauner [1996], Robens [2010]

[13] Kienle [1980], Robens [2010]

[14] Wildner [2014]

[15] Bathen [2001]

[16] Howe [2012]

[17] Blair [1960]

[18] Farmer [1996]

[19] Cabot [online Ressource], Donaucarbon [online Ressource]

Sie dient der Entfernung flüchtiger Kohlenwasserstoffe sowie Wasser, Schwefel- und Stickstoffverbindungen, der Konversion des Kohlenstoffs in seine sp^2 -hybridisierte Form und der Formung des porösen Kohlenstoffgrundgerüsts.

Die entstandenen Primärkohlen zeigen für die meisten Umwelt relevanten Schmutz- und Schadstoffe noch keine zufriedenstellenden Adsorptionsleistungen. Um diese zu steigern, wird die Primärkohle entweder mit Sauerstoff, mit Wasserdampf oder in selteneren Fällen Kohlendioxid aktiviert.

Der exotherme Prozess der Sauerstoffaktivierung verläuft einerseits zwar deutlich schneller als der endotherme Prozess der Wasserdampf Aktivierung, andererseits ist der Prozess deutlich schlechter kontrollierbar, die Ausbeuten durch Abbrand der Primärkohle sind geringer und es wird zumeist keine vollständige Durchaktivierung erreicht, so dass Aktivkohlen minderer Qualität entstehen.

Großtechnisch wird daher in der Regel mit Wasserdampf teilweise unter Beimischung geringer Mengen an Sauerstoff bei Temperaturen zwischen 800 und 1000 °C aktiviert.

Der Aktivierungsgrad determiniert dabei maßgeblich die Mikroporenstruktur innerhalb der Aktivkohle.

Bei der chemischen Aktivierung wird ein nicht karbonisierter, pflanzlicher Rohstoff mit möglichst hohem Anteil einerseits an volatilen Verbindungen andererseits an Sauerstoff mit einem starken Oxidationsmittel versetzt und schrittweise auf Temperaturen zwischen 350 und maximal 800 °C erhitzt. Das Oxidationsmittel vorzugsweise ein Metallchlorid wie Zink- oder Calciumchlorid oder eine oxidierende Mineralsäure wie Phosphorsäure degradiert die Cellulose-, Hemicellulose- oder Lignin Struktur des Ausgangsstoffs. Beim Erhitzen bläht sich das Material durch entweichende Gase auf und formt ein hochporöses Kohlenstoffgerüst.^[20]

Eine Alternative ist die chemische Aktivierung mittels eines Alkalihydroxids wie zum Beispiel Kaliumhydroxid bei Temperaturen bis 900 °C. Als Ausgangsmaterial dienen hierbei kohlenstoffreiche und an volatilen Verbindungen arme Braun- und Steinkohle sowie Petrolkoks. Die generierten Aktivkohlen weisen eine rein mikroporöse Struktur auf mit sehr hohen inneren Oberflächen im Bereich von 2500-3000 m^2/g .^[21]

Reaktionsprodukte sowie nicht umgesetztes Oxidationsmittel müssen nach der Aktivierung durch gründliches Waschen der Kohle rückstandsfrei entfernt werden.

Neben den Prozessparametern Temperatur und Aufheizgeschwindigkeit sowie Art, Konzentration und Kontaktzeit des Aktivierungsmittels, bestimmt der eingesetzte Rohstoff selbst die Eigenschaften des Endprodukts hinsichtlich Komposition, Porosität und Porenverteilung.^[22]

2.1.3. Die Eigenschaften – Poren, Struktur und Oberflächenchemie

Die Porendurchmesser können variieren von einigen Zehntel bis zu einigen hundert oder tausend Nanometern.

Die International Union of Pure and Applied Chemistry(IUPAC) unterteilt Nanoporen in drei Klassen:^[23]

[20] Bailleul [1953], Biniak [2001], Cabot [online Ressource], Donaucarbon [online Ressource], Mantell [1968], Kienle [1980], Klose [1993], Pandolfo [2006], Rodriguez-Reinoso [1998]

[21] Cabot [online Ressource]

[22] Cabot [online Ressource], Donaucarbon [online Ressource]

[23] Sing [1985], Thommes [2015], Zdravkov [2007]

2. Theoretische Grundlagen – Aktivkohle

- Makroporen mit einem Durchmesser > 50 nm
- Mesoporen mit einem Durchmesser zwischen 2 nm und 50 nm
- Mikroporen mit einem Durchmesser zwischen 0,4 nm und 2 nm (2015 erfolgte eine weitere Unterteilung in Ultramikroporen $< 0,7$ nm und Supermikroporen von 0,7 bis 2 nm)

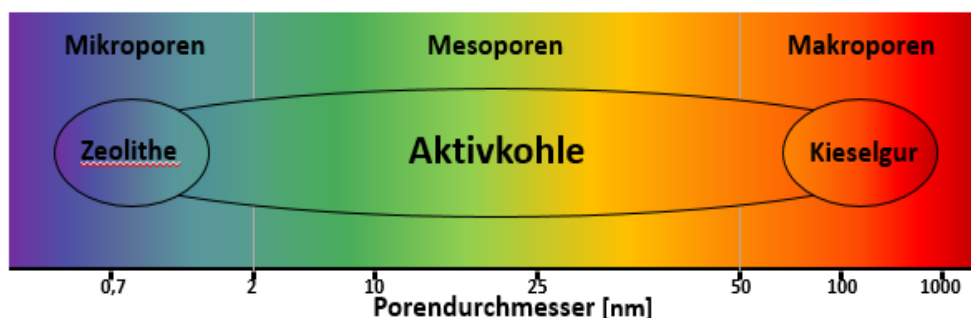


Abbildung 1: Typische Porendurchmesser poröser Materialien

Die erzeugten Aktivkohlen bestehen aus Graphenschichten, welche Stapel mit turbostratischer Struktur respektive quasi graphitische Mikrokristalle ohne einheitliche Raumordnung bilden sowie Bereichen aus amorphem Kohlenstoff. Die Stapel respektive Mikrokristalle sind zumeist nur wenige Schichten mächtig, etwa 2 nm lang und untereinander stark vernetzt. Die strukturbedingten freien Valenzen an den Rändern der einzelnen Graphenschichten sind hoch reaktiv und durch Kontakt mit Luftsauerstoff und/oder als Folge des Aktivierungsprozesses durch verschiedene Sauerstoff tragende funktionelle Gruppen abgesättigt.^[24]

Abbildung 2 skizziert eine Graphenschicht mit einer Auswahl möglicher durch den Aktivierungsprozess beförderter, sauerstoffhaltiger Oberflächengruppen an den Rändern.

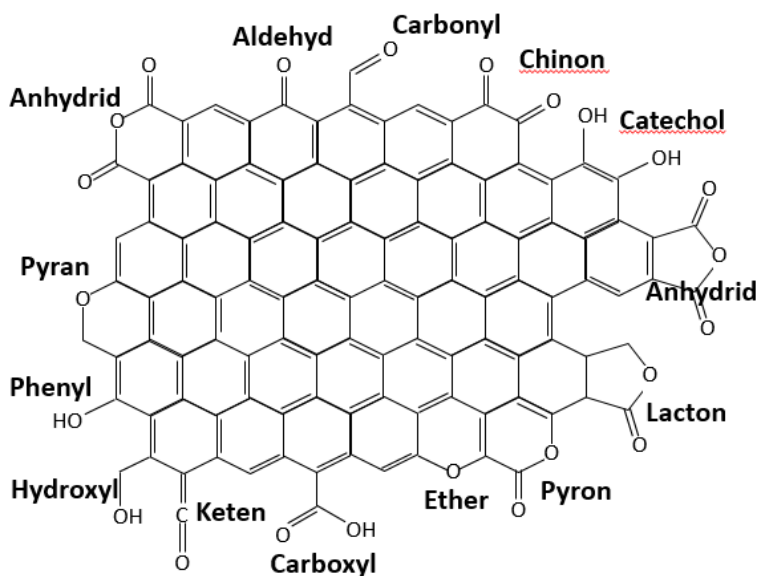


Abbildung 2: Beispiele funktioneller Sauerstoffgruppen auf der Aktivkohleoberfläche angelehnt an Bandoz [2006] und Bansal [2005]

[24] Barton [1997], Biniak [2001], Boehm [1964], Boehm [1994, 2002], Coughlin [1968], Daud [2010], Gómez-Serrano [1999] Kastening [1997], Lopez-Ramon [1999], Mattson [1971]

Aktivkohlen zeigen sowohl saure als auch basische Eigenschaften. Ursächlich verantwortlich für erstere sind mehrheitlich Carboxylgruppen, im geringeren Maße auch Anhydrid-, Lacton-, Chinon- und Phenylgruppen.^[25]

Für die basischen Eigenschaften co-existieren zwei unterschiedliche Theorien. Zum einen wird der basische Charakter Pyran (Chromen) oder Pyron ähnlichen Strukturen zugeschrieben.^[26]

Andere Literaturstellen verweisen auf π -elektronenreiche Regionen innerhalb der Basalebene der Graphenschichten, welche als Lewis-Basen fungieren und Protonen aufnehmen können.^[27] Diese Hypothese wird gestützt durch die Beobachtung, dass die Basizität einer Aktivkohle mit abnehmendem Anteil an Elektronen ziehenden Oberflächenoxiden steigt, während umgekehrt eine Erhöhung des Sauerstoffanteils der Oberfläche die Elektronendichte der Basalebene reduziert und die Azidität verstärkt.^[28] Teilweise wird auch eine Kombination beider Phänomene Oberflächengruppen und Basalebene als Grund für die basischen Eigenschaften der Aktivkohle angenommen.^[29]

Für die Analyse der Oberflächengruppen stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, neben der einfachen doch fehleranfälligen chemischen Bestimmung saurer und basischer Gruppen mittels Boehm Titration^[30], sind die Temperatur programmierte Desorption (TPD), verschiedene Infrarot spektroskopische Techniken wie (ATR)FTIR und DRIFTS sowie die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) die wichtigsten Geräte gestützten Analysemethoden.^[31]

Als bildgebendes Verfahren eignet sich aufgrund der zumeist hinreichend hohen Leitfähigkeit der Aktivkohle die Elektronenmikroskopie in Form von REM und (S)TEM.

Oberflächenchemie und Porosität respektive Porenverteilung definieren im Wesentlichen das Adsorptionsverhalten einer Aktivkohle.^[32] Die Makro- und Mesoporen zeichnen sich verantwortlich für den Stofftransport, während die Adsorption selbst hauptsächlich in den kleinen Mesoporen respektive Mikroporen stattfindet.^[33]

An den hydrophoben Graphen-/Graphit Basalebene adsorbieren bevorzugt unpolare und/oder aromatische Stoffe aufgrund von Dispersionskräften, hydrophoben oder π -Elektronen Wechselwirkungen, während polare oder ionische Stoffe in Abhängigkeit von dem pH-Wert auch an den sauerstoffreichen Rändern der Schichten binden können.^[34]

[25] Badosz [1992, 1993], Contescu [1997], Ishizaki [1981], Oliveira [2004], Otake [1993] Tamon [1996]

[26] Bismarck [1999], Boehm [1970], Fuente [2003], Papirer [1987, 1991], Suarez [1999], Tessmer [1997]

[27] Contescu [1998], Fabish [1984], Huang [2020], Menéndez [1996, 1997], Montes-Morán [1998], Moreno-Castilla [2004], Pereira [2003]

[28] Barton [1997], Lopez-Ramon [1998], Oliveira [2004]

[29] Boehm [2002], Leon y Leon [1992], Montes-Morán [2004], Xing [2014]

[30] Boehm [1964], Chingombe [2005], Contescu [1997], Goertzen [2010]

[31] Acedo-Ramos [1993], Berenguer [2019], Danekar [1998], Fanning [1993], Figueiredo [1999], Gómez-Serrano [1999], Haydar [2000], Kaneko [1995], Kohl [2010], Levie [2015], Moreno-Castilla [2000], Proctor [1982, 1983], Sellitti [1990], Terzyk [2001], Zhou [2007]

[32] Considine [2001], Daud [2010], Karanfil [1999], Radovic [1997]

[33] Ania [2005], Biniak [2001], Cabot [online Ressource], Dabrowski [2001], Donaucarbon [online Ressource], Noked [2009], Othman [2001], Porada [2012], Rodríguez-Reinoso [1998]

[34] Radovic [1997, 2001]

2.2. Adsorption

Das Kapitel Adsorption stützt sich im Wesentlichen auf Bandosz [2006], Bansal [2005], Bathen [2001], Çeçen [2012], Condon [2019], Gregg [1982], Howe [2012], Karge [2008], Kast [1988], Kümmel [1990], Lowell [2004], Mersmann [2005], Rouquerol [2013], Ruthven [1984], Wedler [1970] und Worch [2012], Verweise auf zusätzliche Literaturstellen finden sich wiederum im Text.

2.2.1. Ein Überblick

Flüssigkeiten und Feststoffe (allgemein kondensierte Phasen) können aus Ihrer Umgebung Fremdstoffe aufnehmen. Triebkraft ist der Ausgleich des chemischen Potentials zwischen Umgebung und kondensierter Phase. Man unterscheidet dabei zwischen Adsorption, wenn sich ein oder mehrere Fremdstoffe an der Grenzfläche der kondensierten Phase anreichern und Absorption, wobei der Fremdstoff in das Volumen der kondensierten Phase eindringt. Der Oberbegriff für beide Prozesse heißt Sorption.

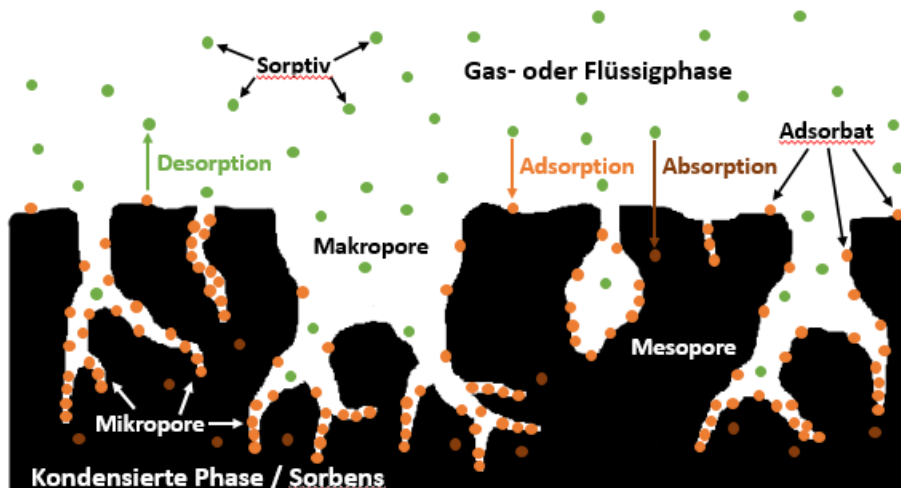


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Sorptionsprozesses an porösen Oberflächen

Abhängig von der Stärke der Interaktion zwischen kondensierter Phase und Fremdstoff kann zudem zwischen physikalischer Adsorption (Physisorption) mit Wechselwirkungsenergien bis $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und chemischer Adsorption (Chemisorption) mit Reaktionsenthalpien größer 50 und bis $450 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ unterschieden werden. Die Grenze zwischen Physi- und Chemisorption verläuft dabei jedoch nicht starr, sondern fließend.

Bei der Chemisorption muss in aller Regel eine Aktivierungsbarriere überwunden werden, Fremdstoffmoleküle binden spezifisch an lokalisierten aktiven Zentren der kondensierten Phase, d.h. sie sind nicht frei auf der Oberfläche beweglich, ihre Desorption erfordert einen hohen Energieeintrag und es bildet sich maximal eine monomolekulare Schicht.

Bei der Physisorption muss keine Aktivierungsbarriere überwunden werden, die Kinetik ist schnell, die Adsorption beruht nicht auf der Bildung lokalisierter chemischer Bindungen, sondern auf intermolekularen spezifischen und elektrostatischen Wechsel-

wirkungen (Ion-Ion, Ion-[induzierter]Dipol, Keesom, Debye, London oder Quadrupol) zwischen kondensierter Phase und Fremdstoff. Physisorbierte Fremdstoffe sind demnach auf der Oberfläche der kondensierten Phase beweglich. Der Prozess ist unspezifisch und zumeist vollständig reversibel, neben einer Monoschicht ist auch der Aufbau einer mehrlagigen Schicht möglich.

Es erscheint als durchaus möglich, dass bei einem Teil der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Prozesse, insbesondere im Falle der Gleichgewichtsisothermen sowie der Untersuchungen an Kohlenstoff-Pulver-Elektroden, absorptive Vorgänge eine Rolle spielten. Da der Fokus dieser Arbeit jedoch auf der Untersuchung einer reversiblen Anreicherung der Fremdstoffe an der Grenzfläche zwischen fester und flüssiger Phase lag, wird im Rahmen dieser Arbeit stets der Begriff Adsorption respektive Elektrosorption für Potential unterstützte Adsorptionsprozesse und nicht der Oberbegriff Sorption gebraucht werden. Die kondensierte Phase wird demnach als Adsorbens oder Adsorber, der freie Fremdstoff als Adsorptiv sowie der auf der Oberfläche der kondensierten Phase fixierte Fremdstoff als Adsorbat bezeichnet.^[35]

Die Freie Adsorptionsenthalpie ΔG_{Ads} setzt sich dabei aus zwei Komponenten zusammen:

$$\Delta G_{\text{Ads}} = \Delta G_{\text{el}} + \Delta G_{\text{spez}}$$

ΔG_{el} wird bestimmt durch attraktive oder repulsive elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche des Adsorbens und den Adsorptivmolekülen respektive Ionen, durch laterale Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen/-Ionen untereinander sowie Wechselwirkungen zwischen Adsorbatmolekülen/-Ionen mit in Lösung verbliebenen Adsorptivteilchen.

Zur spezifischen Adsorptionsenthalpie tragen Dispersionskräfte, hydrophobe Wechselwirkungen zwischen Kohlenstoffoberfläche und Adsorptiv, π - π^* Wechselwirkungen zwischen aromatischen Adsorptivmolekülen und der Basalebene des Kohlenstoffs, Wasserstoffbrückenbindungen zwischen funktionellen Gruppen sowie die Porengrößenverteilung im Vergleich zu den Dimensionen der Adsorptivteilchen bei. Während elektrostatische Wechselwirkungen attraktiv oder repulsiv wirken können, sind spezifische Wechselwirkungen stets attraktiv.^[36]

Aufgrund der von Aktivkohle zu Aktivkohle variierenden Eigenschaften hinsichtlich Oberflächenchemie und Porosität lassen sich generalisierende Aussagen bezüglich der Adsorptionseigenschaften nur unter Vorbehalt treffen, einige allgemeine Trends sind jedoch klar erkennbar. Die Adsorptionskapazität steigt mit wachsender innerer Oberfläche, insbesondere des Mikroporenvolumens. Die Adsorbierbarkeit eines Fremdstoffes an Aktivkohle nimmt mit steigender Molekülgröße zu solange keine sterischen Effekte Einfluss nehmen. Bei ähnlicher Größe adsorbieren aromatische Moleküle besser als aliphatische, unpolare besser als polare Verbindungen. Je geringer die Löslichkeit eines Fremdstoffs im jeweiligen Lösungsmittel, desto höher die Adsorptionsneigung, das bedeutet ungeladene Moleküle adsorbieren aus wässrigen Lösungen stets besser als ihre korrespondierende ionische Form.^[37]

[35] Thommes [2015]

[36] Bjelopavlic [1999], Moreno-Castilla [2004]

[37] Woodard [1986]

2.2.2. Isothermenmodelle

Nach einer Zeit t abhängig von der absoluten Temperatur T , der Adsorptivkonzentration c (Flüssigphasenadsorption) respektive dem Partialdruck p (Gasphasenadsorption) sowie dem Wechselwirkungspotential E zwischen Adsorbens und Adsorptiv stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein.

Eine Auftragung der im Gleichgewicht adsorbierten Menge q (Beladung) gegen die freie Adsorptivkonzentration in Lösung respektive den Partialdruck in der Gasphase bei konstanter Temperatur wird als Adsorptionsisotherme bezeichnet. Im Gegensatz zur Beladung bei der Gasphasenadsorption q_g , bei der ausschließlich die adsorbierten Moleküle berücksichtigt werden, wird bei der Flüssigphasenadsorption sowohl die Adsorbatmasse wie auch die in der Porenflüssigkeit gelöste Adsorptivmenge miteinbezogen.

Zur mathematischen Beschreibung experimentell bestimmter Isothermen gibt es keine universell anwendbare Gleichung.

Vielmehr existieren zahlreiche Modelle basierend auf empirischen Beobachtungen oder physikalischen Annahmen, von denen die wichtigsten im Folgenden eingehend vorgestellt werden sollen.

Die meisten Isothermengleichungen wurden für die Adsorption aus der Gasphase entwickelt und besitzen streng genommen nur für ein 2-Komponentensystem bestehend aus Adsorptiv und Adsorbens Gültigkeit. Es ist jedoch gängige Praxis die einzelnen Modelle durch Austausch von Druck und Konzentration sowohl zur Beschreibung der Gasphasenadsorption als auch der Flüssigphasenadsorption zu verwenden. Vereinfachend wird der Einfluss des Lösungsmittels in der Flüssigphasenadsorption vernachlässigt, respektive durch Anpassung der Parameter in der Isothermengleichung abgebildet.^[38]

Bei niedrigen Adsorptivkonzentrationen lässt sich zumeist eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und dem zur Beschreibung geeigneten mathematischen Modell finden. Bei höheren Konzentrationen weichen die experimentell gefunden Isothermen mehr oder weniger stark von den entsprechenden Modellisothermen ab.

In Mehrkomponentensystemen ist die adsorbierte Stoffmenge eines bestimmten Adsorptivs stets geringer als bei der entsprechenden Reinstoffadsorption. Die drei Mechanismen, welche die Adsorptionskapazität für ein bestimmtes Adsorptiv bestimmen sind: Der kinetische Effekt, Komponenten mit größerer Diffusionsgeschwindigkeit erreichen Adsorptionsplätze schneller. Der Gleichgewichtseffekt, Komponenten mit der höheren Bindungsenthalpie adsorbieren bevorzugt (kompetitive Adsorption). Und der sterische Effekt, liegt der Porendurchmesser unterhalb des kritischen Durchmessers einer Komponente, ist diese Pore für das Adsorptiv nicht zugänglich, während ein kleineres Molekül in die Pore diffundieren kann. Andererseits können größere Komponenten eine Pore blockieren und somit die Adsorptionskapazität für kleinere Moleküle reduzieren.^[39]

[38] Moreno-Castilla [2004]

[39] Chern [2003], Ebie [2001], Jarvie [2005], Kilduff [1996, 1999], Li [2003], Moore [2001], Narbaitz [1994], Newcombe [1997, 2002], Parfitt [1983], Pelekani [1999, 2000], Summers [1988, 1989]

2.2.2.1. Lineare Isotherme

In Anlehnung an die Arbeiten Henry's^[40] zu Beginn des 19. Jahrhunderts über die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten, wonach die Konzentration eines Gases in einer Flüssigkeit direkt proportional zum Partialdruck des entsprechenden Gases über der Flüssigkeit ist, wird die lineare Isotherme oftmals auch Henry Isotherme genannt.

Dem Modell liegen folgende Annahmen zugrunde, die Adsorptivmoleküle adsorbieren unabhängig voneinander, die Adsorptionenthalpie eines jeden Teilchens ist identisch und unabhängig vom Grad der Bedeckung. Es tritt keine Sättigung ein. Die an einer spezifischen Adsorbensoberfläche adsorbierte Stoffmenge verhält sich demnach wie im Henry Gesetz postuliert direkt proportional zur Gleichgewichtskonzentration der Lösung c_0 und ist nur vom Henry Koeffizienten K_H abhängig.

$$\theta = \frac{K_H \cdot c^0}{q_{\max}} \quad \text{respektive} \quad q = K_H \cdot c^0 \quad \text{mit} \quad \theta = q/q_{\max}$$

θ = Bedeckung der Adsorbensoberfläche

q = Beladung der Adsorbensoberfläche mit Adsorbatmolekülen

q_{\max} = Maximale Beladung der Oberfläche

K_H = Henry Koeffizient

2.2.2.2. Freundlich Isotherme

Diese von Küster und Freundlich^[41] entwickelte Isothermengleichung beruht auf der empirische Beschreibung experimenteller Daten, die eine exponentielle Abhängigkeit der Beladung von der Gleichgewichtskonzentration widerspiegelt. Ursprünglich für die Adsorption idealer Gase entwickelt wurde die Freundlich Isotherme später auch auf wässrige Lösungen übertragen.

Rein mathematisch impliziert die Freundlich Gleichung, dass die Zahl der Adsorptionsplätze unendlich ist. Im Gegensatz zur Henry Isotherme werden hierbei aber Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen durch den Freundlich Exponenten n berücksichtigt. Bei Werten von $n < 1$, charakteristisch für Systeme mit starken Anziehungskräften zwischen Adsorbens und Adsorptiv, wirkt der Exponent dämpfend, je mehr Adsorptivmoleküle adsorbiert sind, umso mehr wird die Adsorption weiterer Teilchen erschwert, die Kurve flacht somit bei höheren Konzentrationen/Beladungen ab, jedoch ohne eine Sättigung zu erreichen. Bei Werten von $n > 1$ erhält man Kurven, die erst bei höheren Adsorptivkonzentrationen stark ansteigen, dies ist der Fall, wenn die intermolekularen Kräfte zwischen den Adsorptivmolekülen deutlich größer sind als die Kräfte zwischen Adsorptiv und Adsorbens, ein Beispiel hierfür wäre Wasser auf einer hydrophoben Oberfläche. Für $n = 1$ geht die Freundlich Gleichung in die Henry Gleichung über. Der Freundlich Koeffizient K_F ist ein Maß für die Adsorptionskapazität des Adsorbens, je größer K_F desto größer ist die realisierbare Beladungen mit dem jeweiligen Adsorptiv.

$$\theta = \frac{1}{q_{\max}} \cdot K_F \cdot c^{0n} \quad \text{respektive} \quad q = K_F \cdot c^{0n}$$

K_F = Freundlich Koeffizient

n = Freundlich Exponent

In logarithmierter Form beschreibt die Gleichung eine Gerade:

$$\ln q = n \ln c^0 + \ln K_F$$

Durch lineare Regression können die beiden Parameter K_F und n bestimmt werden.

2.2.2.3. Langmuir Isotherme

Das Langmuir Modell^[42] unterstellt, dass sich auf der Adsorbatoberfläche eine bestimmte Anzahl Adsorptionsplätze befindet, die jeweils nur ein Adsorptivmolekül binden können, es wird somit nur eine monomolekulare Bedeckung erlaubt.

Alle Adsorptionsplätze sind zudem energetisch gleichwertig, das bedeutet, die Bindungsenergie jedes einzelnen Moleküls ist unabhängig vom Bedeckungsgrad.

Die adsorbierten Moleküle üben untereinander keine Wechselwirkungen aus und diffundieren nicht auf der Adsorbensoberfläche.

Im Gegensatz zur Freundlich Isotherme, die auf empirischen Ergebnissen beruht, hat Langmuir die Isothermengleichung physikalisch begründet hergeleitet.

Für die Adsorptionsgeschwindigkeit gilt:

$$v_A = \frac{d\theta}{dt} = k_A \cdot c^0 \cdot (1 - \theta) = k_A^0 \cdot c^0 \cdot (1 - \theta) \cdot \exp \left[-\frac{\Delta G_A^\ddagger}{RT} \right]$$

θ = Bedeckungsgrad $\rightarrow (1 - \theta)$ = Freier Oberflächenanteil des Adsorbats

ΔG_A^\ddagger = Freie molare Aktivierungsenthalpie für den Adsorptionsschritt

Die Desorptionsgeschwindigkeit ist proportional zu der besetzten Oberfläche, unabhängig von der Konzentration:

$$v_D = -\frac{d\theta}{dt} = k_D \cdot \theta = k_D^0 \cdot \theta \cdot \exp \left[-\frac{\Delta G_D^\ddagger}{RT} \right]$$

ΔG_D^\ddagger = Freie molare Aktivierungsenthalpie für den Desorptionsschritt

k_A und k_D sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorption und Desorption.

Für das Gleichgewicht gilt mit $\Delta G_D^\ddagger - \Delta G_A^\ddagger = \Delta G_A$ (freie molare Adsorptionenthalpie):

$$v_A = v_D \rightarrow k_A \cdot c^0 \cdot (1 - \theta) = k_D \cdot \theta \rightarrow k_A^0 \cdot c^0 \cdot (1 - \theta) \cdot \exp \left[-\frac{\Delta G_A^\ddagger}{RT} \right] = k_D^0 \cdot \theta \cdot \exp \left[-\frac{\Delta G_D^\ddagger}{RT} \right]$$

$$\rightarrow \frac{\theta}{(1 - \theta)} = \frac{k_A}{k_D} \cdot c^0 = \frac{k_A^0}{k_D^0} \cdot c^0 \cdot \exp \left[-\frac{\Delta G_A}{RT} \right]$$

Mit $\frac{k_A}{k_D} = \beta$ und $\frac{k_A^0}{k_D^0} = \beta'$ folgt: $\frac{\theta}{(1 - \theta)} = \beta \cdot c^0$ beziehungsweise $\frac{\theta}{(1 - \theta)} = \beta' \cdot c^0 \cdot \exp \left[-\frac{\Delta G_A}{RT} \right]$

Auflösen nach θ ergibt: $\theta = \frac{\beta c^0}{1 + \beta c^0}$

respektive für die Beladung: $q = \frac{q_{\max} \beta c^0}{1 + \beta c^0}$

sowie in linearisierter Darstellung:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max} \beta} \cdot \frac{1}{c^0} + \frac{1}{q_{\max}}$$

Durch lineare Regression lassen sich die beiden Parameter q_{\max} und β bestimmen.

2.2.2.4. Sips Isotherme

Die Sips Isotherme^[43] stellt eine Kombination aus dem Freundlich und Langmuir Modell dar, sie wird in der Literatur daher oftmals auch als Langmuir-Freundlich Isotherme bezeichnet.

[42] Langmuir [1916, 1917, 1918]

[43] Sips [1948, 1950]

Durch Einführung des Exponenten n als einer Art Heterogenitätsparameter, welcher bei niedrigen Konzentrationen dämpfend auf den Isothermenverlauf wirkt, überwindet Sips die Schwierigkeiten des Langmuirschen Modells bei der Adsorption an energetisch nicht gleichwertigen Oberflächen. Gleichzeitig erlaubt das Modell maximal eine Monoschichtadsorption und widerspricht dadurch der aus physikalischer Sicht abwegigen Annahme einer unendlichen Adsorption des Freundlich Modells.

In Konsequenz folgt die Sips Isotherme bei niedrigen Konzentrationen dem Freundlich Modell, während sich ihr Verlauf bei höheren Konzentrationen dem Langmuir Modell annähert.

$$q = \frac{q_{\max} (\beta c^0)^n}{1 + (\beta c^0)^n}$$

2.2.2.5. Frumkin-Fowler-Guggenheim (FFG) Isotherme

Ebenso wie die Sips Isotherme kombiniert das FFG Modell^[44] Eigenschaften des Freundlich mit denen des Langmuir Modells. Wie im Langmuir Modell angenommen, bilden Adsorbatmoleküle maximal eine Monolage aus, jedoch werden dabei zusätzlich wie bei Freundlich Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen berücksichtigt.

Ausgehend von Gleichung $v_A = \frac{d\theta}{dt} = k_A \cdot c^0 \cdot (1 - \theta) = k_A^0 \cdot c^0 \cdot (1 - \theta) \cdot \exp \left[-\frac{\Delta G_A^\ddagger}{RT} \right]$

spaltet man die molare freie Adsorptionsenthalpie ΔG_A^\ddagger in einen vom Bedeckungsgrad θ unabhängigen und einen abhängigen Term auf:

$$v_A = \frac{d\theta}{dt} = k_A \cdot c^0 \cdot (1 - \theta) \cdot \exp [-\gamma g \theta] = k_A^0 \cdot c^0 \cdot (1 - \theta) \cdot \exp \left[-\frac{\Delta G_A^\ddagger + \gamma g \theta}{RT} \right]$$

Entsprechend gilt für den Desorptionsschritt:

$$v_D = -\frac{d\theta}{dt} = k_D \cdot \theta \cdot \exp [(1 - \gamma)g\theta] = k_D^0 \cdot \theta \cdot \exp \left[-\frac{\Delta G_D^\ddagger - (1 - \gamma)g\theta}{RT} \right]$$

Der Faktor g berücksichtigt dabei die attraktiven respektive repulsiven Kräfte zwischen den Adsorbatmolekülen, der Faktor γ den Einfluß des Bedeckungsgrads auf die Adsorption/Desorption.

Für das Gleichgewicht erhält man mit $\Delta G_{A,0}^\ddagger - \Delta G_{D,0}^\ddagger = \Delta G_A^0$:

$$v_A = v_D \rightarrow k_A \cdot c^0 \cdot (1 - \theta) \cdot \exp [-\gamma g \theta] = k_D \cdot \theta \cdot \exp [(1 - \gamma)g\theta]$$

$$\rightarrow k_A^0 \cdot c^0 \cdot (1 - \theta) \cdot \exp \left[-\frac{\Delta G_{A,0}^\ddagger + \gamma g \theta}{RT} \right] = k_D^0 \cdot \theta \cdot \exp \left[-\frac{\Delta G_{D,0}^\ddagger - (1 - \gamma)g\theta}{RT} \right]$$

$$\rightarrow \frac{\theta}{(1 - \theta)} = \frac{k_A}{k_D} \cdot c^0 \cdot \exp [-g\theta] = \frac{k_A^0}{k_D^0} \cdot c^0 \cdot \exp \left[-\frac{\Delta G_A^0 + g\theta}{RT} \right]$$

mit $\frac{k_A}{k_D} = \beta$ beziehungsweise $\frac{k_A^0}{k_D^0} = \beta'$ folgt:

$$\beta \cdot c^0 = \frac{\theta}{(1 - \theta)} \cdot \exp [g\theta] \text{ beziehungsweise } \beta' \cdot c^0 = \frac{\theta}{(1 - \theta)} \cdot \exp \left[\frac{\Delta G_A^0 + g\theta}{RT} \right]$$

Auflösen nach θ ergibt:

$$\theta = \frac{\beta \cdot c^0 \cdot \exp [-g\theta]}{1 + \beta \cdot c^0 \cdot \exp [-g\theta]} = \frac{\beta' \cdot c^0 \cdot \exp \left[-\frac{\Delta G_A^0 + g\theta}{RT} \right]}{1 + \beta' \cdot c^0 \cdot \exp \left[-\frac{\Delta G_A^0 + g\theta}{RT} \right]}$$

Respektive mit $\theta = \frac{q}{q_{\max}}$ folgt:

$$q = \frac{q_{\max} \cdot \beta \cdot c^0 \cdot \exp [-g\theta]}{1 + \beta \cdot c^0 \cdot \exp [-g\theta]}$$

Für die molare freie, beladungsabhängige Adsorptionseenthalpie resultiert folgende Gleichung:

$$\Delta G_A^0 = -RT[\ln(A \cdot \beta) + g\theta]; A \triangleq \text{Umrechnungsfaktor für } \beta = 55,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2.2.2.6. BET Isotherme

Die BET Isotherme^[45] hat große Bedeutung bei der Bestimmung der aktiven Oberfläche poröser Materialien. Bei niedrigen Konzentrationen/Drücken ist das Verhalten der BET Isotherme äquivalent zur Langmuir Isotherme. Die Kurve strebt einem Maximum entgegen, welches einer vollständigen Bedeckung mit einer Monolage entspricht. Nach Durchlaufen eines Plateaubereichs steigt die Kurve wieder an, der Bedeckungsgrad θ nimmt Werte > 1 an, was mit dem Aufbau weiterer Schichten assoziiert werden kann. Als Resultat erhält man eine Kurve, die stufenförmig durch mehrere Wendepunkte verläuft. Die Adsorptionseenthalpie der ersten Schicht unterscheidet sich von den Adsorptionseenthalpien der folgenden Schichten, wobei die Langmuir Isotherme für jede einzelne Multischicht Gültigkeit besitzt.

$$\theta_i = \frac{k_{\text{BET}} \left(\frac{c}{c_0}\right)}{\left(1 - \left(\frac{c}{c_0}\right)\right) \cdot [1 + (1 - k_{\text{BET}}) \left(\frac{c}{c_0}\right)]} \rightarrow q_i = \frac{q_{\text{max},i} \cdot k_{\text{BET}} \left(\frac{c}{c_0}\right)}{\left(1 - \left(\frac{c}{c_0}\right)\right) \cdot [1 + (1 - k_{\text{BET}}) \left(\frac{c}{c_0}\right)]}$$

Respektive für Gase

$$\theta_i = \frac{k_{\text{BET}} \left(\frac{p}{p_0}\right)}{\left(1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)\right) \cdot [1 + (1 - k_{\text{BET}}) \left(\frac{p}{p_0}\right)]} \rightarrow q_i = \frac{q_{\text{max},i} \cdot k_{\text{BET}} \left(\frac{p}{p_0}\right)}{\left(1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)\right) \cdot [1 + (1 - k_{\text{BET}}) \left(\frac{p}{p_0}\right)]}$$

Die Proportionalitätskonstante k_{BET} kann dabei als Maß für die Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorptiv aufgefaßt werden.

Zur Bestimmung der aktiven Oberfläche überführt man die Gleichung in ihre linearisierte Form:

$$\frac{1}{q_{\text{mono}} \left(\frac{c}{c_0} - 1\right)} = \frac{1}{k_{\text{BET}} q_{\text{max,mono}}} + \frac{k_{\text{BET}} - 1}{k_{\text{BET}} q_{\text{max,mono}}} \frac{c}{c_0}$$

Respektive zur Bestimmung der Adsorption von Gasen:

$$\frac{1}{q_{\text{mono}} \left(\frac{p_0}{p} - 1\right)} = \frac{1}{k_{\text{BET}} q_{\text{max,mono}}} + \frac{k_{\text{BET}} - 1}{k_{\text{BET}} q_{\text{max,mono}}} \frac{p}{p_0}$$

Man bestimmt nun q_{mono} bei verschiedenen relativen Drücken p/p_0 und trägt $\frac{1}{q_{\text{mono}} \left(\frac{p_0}{p} - 1\right)}$

gegen p/p_0 auf. Durch lineare Regression lässt sich aus obiger Gleichung $q_{\text{max,mono}}$ bestimmen.

Die aktive Oberfläche des Adsorbens (A_s) wiederum erhält man aus der einfachen Beziehung:

$$A_s = \frac{q_{\text{mono,max}} A_x N_A}{M_x m_s}$$

A_x = Querschnittsfläche des Adsorptivs

N_A = Avogadro Zahl

M_x = Molmasse des Adsorptivs

m_s = eingesetzte Masse des Adsorbens

Streng genommen besitzt das BET Modell nur für energetisch homogene Feststoffe Gültigkeit, es wird jedoch auch bei strukturell und energetisch heterogenen Feststoffen wie Aktivkohle standardmäßig zur Oberflächenbestimmung eingesetzt.

Im Grenzfall sehr niedriger Gleichgewichtskonzentrationen sind die adsorbierten Moleküle weit voneinander entfernt, so dass keine Wechselwirkungen zwischen ihnen existieren, die Adsorptionsisotherme verläuft linear und ist im Allgemeinen durch die Henry Gleichung charakterisierbar. Bei höheren Gleichgewichtskonzentrationen besteht zumeist kein linearer Zusammenhang zwischen Lösungskonzentration und Beladung. Solange die Isotherme noch keinem Beladungsmaximum zustrebt, eignet sich trotz ihrer Einfachheit häufig die Freundlich Gleichung, um die experimentellen Daten hinreichend genau zu beschreiben.^[46] Nähert sich die Beladung bei einer weiteren Erhöhung der Adsorptivkonzentration einem Grenzwert an, kann der Verlauf der Isotherme bei einer Monoschichtadsorption üblicherweise durch die Sips Gleichung abgebildet werden. Aus dem Aussehen der Isotherme, respektive ihrem zugrunde liegendem Modell lassen sich somit Rückschlüsse auf den Bedeckungsgrad einer Adsorbensoberfläche ziehen. Das Freundlich sowie insbesondere das Henry Modell beschreiben dabei zumeist „zu kurze“ Adsorptionsisothermen (Isothermen Abschnitte), bei denen die Beladung der Adsorbensoberfläche noch nicht den Bereich ihres Maximalwertes erreicht hat.

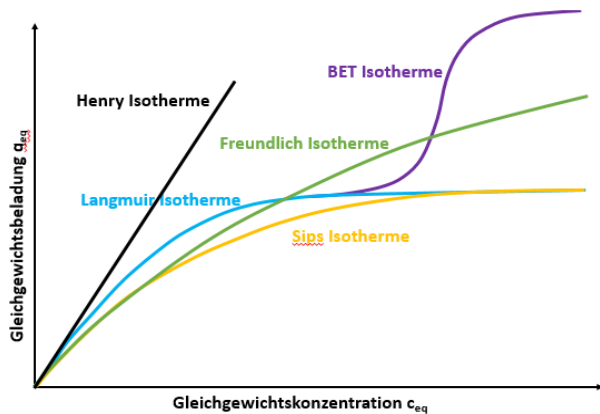


Abbildung 4: Modellhafte Darstellung der Isothermenverläufe

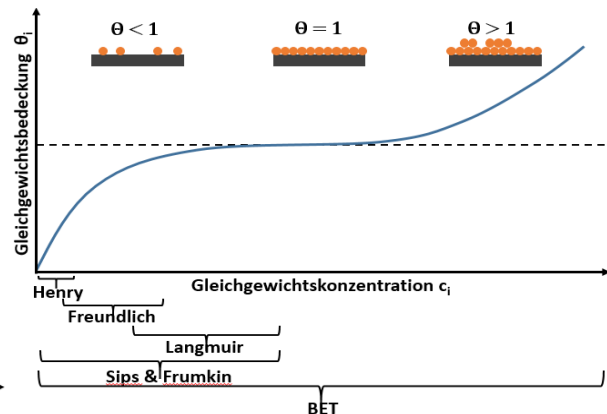


Abbildung 5: Gültigkeitsbereich der verschiedenen Isothermenmodelle

2.2.2.7. Weitere Modelle

In der Literatur sind noch mehr als 50 weitere Modelle respektive Gleichungen zur Charakterisierung von Adsorptionsisothermen bekannt, die zum großen Teil Weiterentwicklungen der in diesem Abschnitt vorgestellten Modelle insbesondere des Freundlich und des Langmuir Modells beziehungsweise eine Kombination beider darstellen oder andere empirische respektive physikalische Ansätze zugrunde legen. Übersichten verschiedener Modelle finden sich in Foo [2010], Guiochon [2006], Kast [1981, 1988], Ramadoss [2018], Ruthven [1984] und Worch [2012]

Verbreitet Anwendung finden nach Einschätzung des Verfassers dieser Arbeit die Modelle/Theorien von Frenkel-Halsey-Hill^[47], Hill-deBoer^[48], Redlich-Peterson^[49], Dubinin sowie Varianten^[50], Tóth^[51] sowie Radke-Prausnitz^[52].

[46] Jankowska [1991]

[47] Frenkel [1946], Hill [1946, 1949], Halsey [1948], Pierce [1960]

[48] deBoer [1953, 1956], Hill [1952]

[49] Redlich [1959]

[50] Dubinin [1960], Stoeckli [1981], Chen [1994], Hutson [1997]

[51] Tóth [1971]

[52] Radke [1972]

2.2.2.8. Mehrkomponentensysteme – die Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST)

Für die kompetitive Adsorption in Mehrkomponentensystemen gibt es verschiedene halbempirische Erweiterungen der auf Zweikomponentensystemen basierenden Modelle. Die mathematischen Beschreibungen enthalten die korrespondierenden Parameter der jeweiligen Zweikomponentensysteme aller in Lösung vorhandener Adsorptive, häufig ergänzt durch Mischungsparameter, die die kompetitive Adsorption abbilden.

Auf den Grundlagen der formalen Thermodynamik beruht das IAST (ideal adsorbed solution theory) von Myers und Prausnitz^[53] für die Gasphasenadsorption entwickelt und durch Radke und Prausnitz^[54] für die Flüssigphasenadsorption ergänzt, sowie dessen Erweiterungen das RAST (real adsorbed solution Theory) von Costa, Sotelo, Calleja, und Marron^[55] sowie das VSM (vacancy solution model) von Suwanayuen und Danner^[56].

Das IAST basiert auf der Annahme idealen Verhaltens sowohl der Lösung als auch der Adsorbatphase sowie uneingeschränkter Zugänglichkeit der Adsorptionsplätze für alle Adsorbatmoleküle, so dass die Isotherme der Mischung auf Basis der Reinstoffisothermen einer jeden in der Mischung existenten Komponente berechnet werden kann.

Die Freie Enthalpie G (Gibbs-Energie) der fluiden Phase ist definiert über:

$$G(T,p,n_i) = U(S,V,n_i) + pV - ST$$

Das totale Differential lautet demnach:

$$dG = dU + pdV + Vdp - SdT - TdS$$

Aus der Definition der Inneren Energie U ergibt sich die differentielle Gibbs Energie als Funktion ihrer natürlichen Variablen zu:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Ersetzt man das Volumen V durch die spezifische Oberfläche des Adsorbens A und den Druck p durch den sogenannten Spreitungsdruck π erhält man die entsprechende Gleichungen der differentiellen Freien Enthalpie der Adsorbatphase:

$$dG = -SdT + Ad\pi + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1)$$

Der Spreitungsdruck charakterisiert dabei die Differenz der Freien Oberflächenenergien (Oberflächenspannungen) zwischen den Grenzflächen Lösungsmittel (Wasser)/Feststoff (σ_{WF}) und Adsorptiv Lösung/Feststoff (σ_{SF}): $\pi = \sigma_{WF} - \sigma_{SF}$ ist somit ein Maß für die Stärke der Adsorbat-Adsorbens Wechselwirkung

Nach dem Eulerschen Theorem gilt:

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (2)$$

Das totale Differential hiervon lautet:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (3)$$

Gleichsetzen von (1) und (3) liefert die Gibbs-Duhem Gleichung der adsorbierten Phase:

$$SdT - Ad\pi + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (4)$$

[53] Myers [1965]

[54] Radke [1972]

[55] Costa [1981]

[56] Suwanayuen [1980]

Aus voranstehender Gleichung lässt sich für isotherme Bedingungen ableiten:

$$Ad\pi = \sum_i n_i d\mu_i \quad (5)$$

Der Spreitungsdruck stellt die zentrale Variable des IAST dar, er determiniert die Verteilung der Komponenten zwischen fluider/flüssiger und adsorbierter Phase.

Das chemische Potential einer Komponente in der Adsorbatphase in Abhängigkeit von der Temperatur T , dem Spreitungsdruck π und dem Molenbruch x_i der Komponente i in der Adsorbatphase lässt sich ausdrücken durch:

$$\mu_{i,s}(T, \pi, x_i) = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i x_i) \quad (6)$$

γ_i = Aktivitätskoeffizient der Komponente i in der Adsorbatphase

Für ein ideales 2-Komponentensystem bestehend aus Adsorbens und einem Adsorptiv gilt $\gamma_i = 1$, $x_i = 1$, daraus folgt:

$$\mu_i^0 = \mu_i^0(T, \pi) = \mu_i^0(T) + RT \ln(p_i^0(\pi))$$

$$\text{respektive } \mu_i^0 = \mu_i^0(T, \pi) = \mu_i^0(T) + RT \ln(c_i^0(\pi)) \quad (7)$$

Mit $p_i^0(\pi)$, $c_i^0(\pi)$ den hypothetischen Gleichgewichtsdrücken, -Konzentrationen der reinen Komponente i des 2-Stoffsystems, der zu einem Spreitungsdruck π in der Adsorbatphase führen würde.

Mit Hilfe der Gibbs-Duhem Gleichung unter isothermen Bedingungen kann nun eine Relation zwischen den Gleichgewichtsdrücken p_i^0 beziehungsweise Konzentrationen c_i^0 und dem Spreitungsdruck π für $T = \text{konstant}$ hergestellt werden:

$$Ad\pi = n_i^0 RT d[\ln(p_i^0(\pi))] \text{ sowie } Ad\pi = n_i^0 RT d[\ln(c_i^0(\pi))] \quad (8)$$

Integration liefert:

$$\frac{A\pi}{RT} = \int_0^{p_i^0} n_i^0 \frac{dp_i^0}{p_i^0} \text{ respektive } \frac{A\pi}{RT} = \int_0^{c_i^0} n_i^0 \frac{dc_i^0}{c_i^0} \quad (9)$$

Für die adsorbierte Menge der reinen Komponente n_i^0 ($\triangleq q_i$) können nun bekannte Isothermengleichungen für 2-Komponentensysteme eingesetzt werden, z.B. die Freundlich Gleichung mit $q_i = K_{F_i} \cdot p^{(n_i)}$ sowie $q_i = K_{F_i} \cdot c^{(n_i)}$ für die Adsorption aus flüssiger Phase:

$$\frac{A\pi}{RT} = \int_0^{p_i^0} K_{F_i} p_i^{(n_i)} \frac{dp_i^0}{p_i^0} = \frac{K_{F_i} p_i^{0(n_i)}}{n_i} \text{ beziehungsweise } \frac{A\pi}{RT} = \int_0^{c_i^0} K_{F_i} c_i^{(n_i)} \frac{dc_i^0}{c_i^0} = \frac{K_{F_i} c_i^{0(n_i)}}{n_i} \quad (10)$$

Der Freundlich Exponent n_i darf dabei nicht mit der molaren Beladung aus der Herleitung verwechselt werden.

Für das chemische Potential der Komponente i in der fluider/flüssigen Phase gilt ideales Verhalten vorausgesetzt:

$$\mu_{i,f}(T, p_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln(p_i) \text{ sowie } \mu_{i,l}(T, c_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln(c_i) \quad (11)$$

p_i = Gleichgewichtsdruck Komponente i in der fluider Phase des Gemischs

c_i = Gleichgewichtskonzentration Komponente i in der flüssigen Phase des Gemischs

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist das chemische Potential einer Komponente i in der adsorbierten Phase gleich dem chemischen Potential dieser Komponente in der fluider/flüssigen Phase:

$$\mu_{i,s} = \mu_{i,f}, \mu_{i,l} \quad (12)$$

2. Theoretische Grundlagen – Adsorption

Einsetzen der Gleichungen (6), (7) und (11) in Gleichung (12) ergibt mit $T, \pi = \text{konstant}$:

$$x_i p_i^0(\pi) = p_i \text{ respektive } x_i c_i^0(\pi) = c_i \text{ (13)}$$

Somit ist ein Zusammenhang zwischen dem/der Gleichgewichtsdruck/-konzentration der Komponenten i der fluiden/flüssigen Phase des Gemischs und dem/der Gleichgewichtsdruck/-konzentration der Komponente i eines hypothetischen 2-Komponentensystems, in dem die Komponente i einen identischen Spreitungsdruck erzeugen würde wie in dem betrachteten Mehrkomponentensystem, hergestellt.

Die aus einem Mehrkomponentensystem adsorbierte Gesamtmenge q_g korreliert mit der Adsorption einer jeden einzelnen Mischungskomponente in einem hypothetischen 2-Stoffsystem $q_i^0(\pi)$ bei identischem Spreitungsdruck:

$$q_g = \left[\sum_i \frac{x_i}{q_i^0(\pi)} \right]^{-1} \text{ (14)}$$

Für die anteilige Beladung des Adsorbens mit einer Komponente i erhält man folgende Beziehung:

$$q_i = x_i q_g \text{ (15)}$$

In einem klassischen Rührversuch zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen ist die Ausgangskonzentration der einzelnen Komponenten bekannt. Die anteilige Gleichgewichtsbeladung des Adsorbens mit der Komponente i berechnet sich aus der Differenz zwischen Ausgangs- und Gleichgewichtskonzentration sowie dem Volumen der Lösung V_L in Relation zu der Masse des Adsorbens m_S :

$$q_i = \frac{V_L}{m_S} (c_i^0 - c_i) \text{ (16)}$$

Unter Berücksichtigung der Gleichung (10) berechnet man:

$$c_i^0(\pi) = \left(\frac{A\pi n_i}{RTK_{F_i}} \right)^{1/n_i} \text{ (17)}$$

Einsetzen von (17) sowie (15) in Gleichung (16) resultiert in:

$$x_i = \frac{c_{0,i}}{q_g \frac{m_S}{V_L} + \left(\frac{A\pi n_i}{RTK_{F_i}} \right)^{1/n_i}} \text{ (18)}$$

Aus der Bedingung $\sum_i x_i = 1$ folgt:

$$\sum_i x_i = \sum_i \frac{c_{0,i}}{q_g \frac{m_S}{V_L} + \left(\frac{A\pi n_i}{RTK_{F_i}} \right)^{1/n_i}} = 1 \text{ (19)}$$

Gleichzeitig liefert Gleichung (10) $q_i^0 = \frac{A\pi n_i}{RT}$ somit lässt sich Gleichung (14) umformulieren zu:

$$q_g = \left[\sum_i \frac{x_i}{\frac{A\pi n_i}{RT}} \right]^{-1} \text{ (20)}$$

Einsetzen von x_i aus Gleichung (18) liefert:

$$\frac{1}{q_g} = \sum_i \frac{1}{\frac{A\pi n_i}{RT}} \frac{c_i^0}{q_g \frac{m_S}{V_L} + \left(\frac{A\pi n_i}{RTK_{F_i}} \right)^{1/n_i}} \text{ (21)}$$

Die Gleichungen (19) und (21) enthalten die beiden Unbekannten π sowie q_g und lassen sich auf iterativem Wege lösen.

2.2.3. IUPAC Klassifikation experimenteller Isothermen

Experimentelle Adsorptionsisothermen zeigen in Abhängigkeit von der Adsorbens-Adsorptiv Wechselwirkung, der Porosität und der Porenverteilung eine große Vielfalt an Formen. Um eine allgemein gültige Einteilung vorzunehmen, klassifizierte die IUPAC Isothermen 1985 in sechs Typen^[57]. 2015 wurden die Typ I und Typ IV Isothermen nochmals unterteilt in die Varianten a und b^[58].

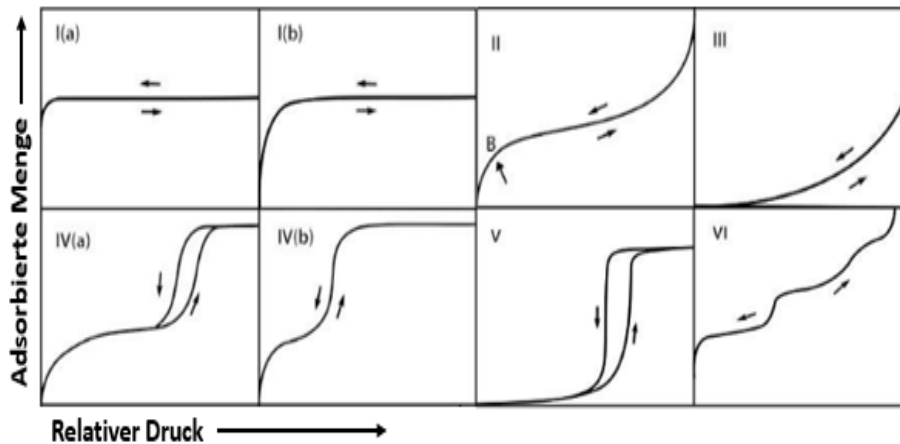


Abbildung 6: Physisorptionsisothermen nach IUPAC^[58]

Die Isotherme des Typs I ist charakteristisch für mikroporöse Feststoffe wie Aktivkohle und Zeolithe. Ihre Form ist gekennzeichnet durch einen steilen Anstieg der Beladung bei niedrigen Relativdrücken (p/p_0) aufgrund einer starken Adsorbens-Adsorptiv Wechselwirkung als Folge überlappender Wandpotentiale in engen Poren.^[59]

Nach Füllung der Mikroporen bildet sich maximal eine Monoschicht auf der verbleibenden Oberfläche des Adsorbens. Den Grenzfall dieses Typs stellt die Langmuir Isotherme mit einer dominanten Adsorbens-Adsorptiv und einer vernachlässigbaren Wechselwirkung der Adsorbatmoleküle untereinander dar. Die ursprüngliche Einteilung aus dem Jahr 1985 wurde 2015 präzisiert mit der Einführung des Typs Ia für Materialien mit hauptsächlich Ultramikroporen und schmalen Supermikroporen bis 1 nm, zu erkennen an einem sehr steilen Anstieg der Isotherme bei Relativdrücken $< 0,01$ sowie des Typs Ib mit einer breiteren Porengrößenverteilung bis etwa 2,5 nm und einem etwas moderateren Anstieg bei Relativdrücke zwischen 0,01 bis circa 0,2.

Die Isotherme des Typs II ist signifikant für eine uneingeschränkte Monoschicht-Mehrschicht Physisorption an nichtporösen oder makroporösen Sorbentien. Der erste Anstieg bei niedrigen Relativdrücken beschreibt den Aufbau der Monoschicht. Ein scharfes Knie an Punkt B und ein sich anschließendes horizontales Plateau kennzeichnet die vollständige Ausbildung einer Monolage (typisch bei starker Adsorptiv-Adsorbens Wechselwirkung) bevor es bei höheren Relativdrücken zu einer Mehrschichtenadsorption kommt. Ist das Knie weniger scharf und das Plateau ansteigend so überlappen der Aufbau der Monoschicht und die Mehrschichtadsorption.

[57] Sing [1985]

[58] Thommes [2015]

[59] Sing [1995]

Die Isotherme des Typs III zeigt keine identifizierbare Monoschichtadsorption, Mono- und Mehrschichtadsorption überlagern sich. Dieses Verhalten ist charakteristisch für relativ schwache Adsorptiv-Adsorbens Wechselwirkung. Die adsorbierten Moleküle bilden bevorzugt Cluster auf der Oberfläche eines nicht oder makroporösen Feststoffs. Eine mathematische Formulierung erlaubt die Freundlich Gleichung mit einem Freundlich Exponenten $n > 1$.

Isothermen des Typs IV werden bedingt durch das Adsorptionsverhalten von Mesoporen, in denen nicht nur Adsorbens-Adsorptiv Wechselwirkungen wie in Mikroporen vorherrschen, sondern auch Kräfte der Adsorptivteilchen untereinander wirken. Beginnend mit einer Monoschicht erfolgt bei steigenden Relativdrücken eine Mehrschichtadsorption an den Porenwänden. Übersteigt dieser Film eine kritische Dicke, üblicherweise bei Relativdrücken $> 0,2$, kann es zu einer Kapillar-/Porenkondensation kommen, bei der die Multischicht kollabiert und das Gas in einen flüssigkeitsähnlichen Zustand kondensiert. Überschreitet die Pore eine kritische Breite (bei N_2 Adsorption und 77 K ca. 4 nm)^[60] kommt es zur Ausbildung einer Hysterese Typ IVa, d.h. Adsorptions- und Desorptionszweig verlaufen im Bereich der mehrschichtigen Adsorption nicht deckungsgleich. Verantwortlich sind dabei entweder eine verzögerte Kondensation aufgrund metastabiler Multischichten im Adsorptionszweig und/oder Netzwerkeffekte sowie Porenblockierung im Desorptionszweig, kleinere Mesoporen ergeben hingegen zumeist eine vollständig reversible Isotherme des Typs IVb.

Die Isotherme V zeigt Attribute der Typen III und IV. Im Bereich niedriger Relativdrücke bilden sich aufgrund relativ geringer Adsorptiv-Adsorbens Wechselwirkungen Cluster auf der Adsorbensoberfläche, bei höheren Relativdrücken kommt es zur Porenkondensation. Eine Typ V Isotherme deutet auf das Vorhandensein von Mesoporen hin.

Die Isotherme des Typs VI repräsentiert eine schrittweise Mehrschichtadsorption auf einer homogenen nicht oder größtenteils makroporösen Oberfläche. Die Stufenhöhe charakterisiert die Kapazität jeder einzelnen Schicht. Mathematisch beschreiben lässt sich diese Isotherme mit der BET-Gleichung.

Das Auftreten einer Kapillarkondensation in Supermikro- sowie Mesoporen lässt sich wie beschrieben durch das Erscheinen entsprechender Hystereseschleifen in der Isotherme ableiten.

Hystereseschleifen wurden ebenso wie Adsorptionsisothermen von der IUPAC klassifiziert^[61] und erlauben Aussagen bezüglich Form und Struktur der Poren.

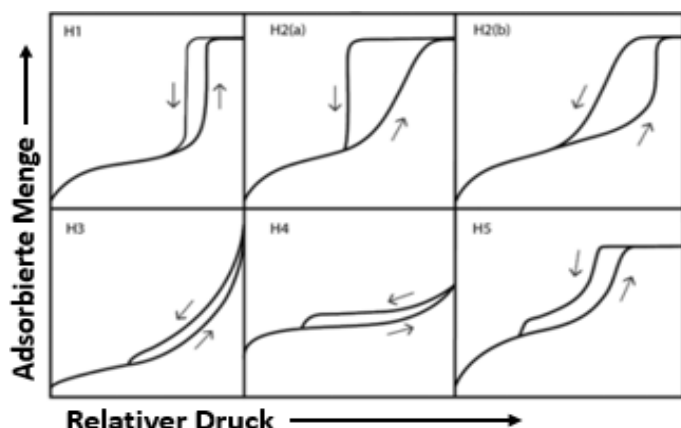


Abbildung 7: Hystereseschleifen nach IUPAC^[61]

Die Typ H1 Schleife ist charakteristisch für Materialien mit homogenen Mesoporen. Die schmale und steile Schleife ist das Kennzeichen einer verzögerte Kondensation im

[60] Thommes [2010, 2014]

[61] Sing [1985], Thommes [2015]

Adsorptionszweig.

Schleifen des Typs H2 deuten auf komplexere Porenstrukturen hin, bei denen Netzwerkeffekte von Bedeutung sind. Der sehr steile Verlauf des Desorptionszweigs in H2a Schleifen kann entweder auf blockierte Poren oder Perkolation in einem engen Bereich der Porenhäule oder kavitationsinduzierte Verdampfung zurückgeführt werden. Beim Typ H2b spielt ebenfalls der Verschluss der Poren eine Rolle, nur ist hier die Porenweitenverteilung größer.

Bei der Typ H3 Schleife ähnelt der Adsorptionszweig dem Typ H2a. Diese Schleife findet sich bei nicht starren Aggregationen plattenartiger Partikel (wie z.B. Ton) oder bei nicht vollständig mit Kondensat gefüllten Makroporen.

Die H4 Schleife weist auf eine komplexe Porenstruktur hin, die stärkere Adsorption bei niedrigen Relativdrücken deutet auf Supermikroporen sowie enge, schlitzförmige Mesoporen hin. Der Typ H4 ist charakteristisch für mikro-mesoporöse Kohlenstoffe.

Typ H5 impliziert eine Mischung aus offenen und blockierten Mesoporen.^[62]

2.2.4. Oberfläche, Porenradien und Verteilung

Zur Bestimmung der zugänglichen Adsorbensoberfläche sowie der Porenradien und deren Verteilung stehen verschiedene analytische Verfahren zur Verfügung, wie z.B. die direkte Stereologie, die Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) und -Neutronenstreuung (SANS), die Pyknometrie, die Gasadsorption, verschiedene Intrusionsmethoden wie die Quecksilberporosimetrie, diverse kalorimetrische Methoden wie die Thermoporometrie sowie die Größenausschlusschromatographie (SEC).^[63]

Am weitesten verbreitet ist die Gasadsorption, da diese neben einer einfachen und verglichen mit manch anderen Methoden kostengünstigen Durchführbarkeit ein breites Spektrum an Porengrößen von Mikro- bis Makroporen einer Analyse zugänglich macht.^[64]

Zwei gängige Kennzahlen zur Aktivkohle Qualifizierung in technischen Anwendungen sind die BET Oberfläche sowie die Iodzahl, definiert als die Menge Iod in Milligramm, welche in wässriger Lösung durch 1 g Aktivkohle maximal adsorbiert werden kann.

Das Gesamtporenvolumen lässt sich mit der Gurvich Methode bestimmen.^[65] Dieser liegt die einfache Annahme zugrunde, dass bei einem Relativdruck nahe 1 alle Poren mit flüssigem Adsorptiv gefüllt sind. Aus dem Volumen der kondensierten Phase kann somit direkt auf das Porenvolumen geschlossen werden.

Weitere klassische, semi-empirische Methoden vornehmlich zur Bestimmung entweder des Meso- oder Mikroporenvolumens sind die Barrett-Joyner-Halenda (BFH) Theorie^[66], welche den Porenradius unter Annahme einer zylinderförmigen Pore aus der Dicke der aufwachsenden Adsorbatschicht und dem Kelvinradius einer sich ab einem bestimmten Relativdruck bildenden Flüssigphase bestimmt.

[62] Sing [2004], Thommes [2010, 2014]

[63] Rouquerol [1994]

[64] Biniak [2001]

[65] Gurvich [1915]

[66] Barrett [1951]

Der T-Plot nach Lippens und deBoer^[67], der die statistische Dicke einer Adsorptiv Schicht auf einer nicht porösen Referenzoberfläche bei gleichem relativen Druck mit den experimentell bestimmten Adsorptionsdaten eines meso-/mikroporösen Adsorbens korreliert.

Die „theory of volume filling in micropores“ (TVFM) von Dubinin und Mitarbeitern^[68], welche das flüssigkeitsähnliche Volumen des Adsorbats in Mikroporen in Relation mit der charakteristischen Freien Energie der Adsorption in Abhängigkeit von der Adsorptiv-Adsorbat Wechselwirkung setzt.

Sowie die Horvath-Kawazoe (HK) Methode^[69], die abhängig von dem Relativdruck die Freie Energie der Adsorption mit der durchschnittlichen Potentialfunktion zwischen den Wänden einer schlitzförmigen Pore verknüpft.

Keines der genannten Modelle ist jedoch in der Lage eine Porenradienverteilung eines heterogenen Adsorbens über das gesamte Spektrum von Ultramikro- bis Makroporen zuverlässig zu berechnen. Aus diesem Grund wurden in jüngerer Vergangenheit statistische Methoden entwickelt, die die makroskopischen Systemeigenschaften mit den molekularen Adsorbens-Adsorptiv Wechselwirkungen verbinden, wie die Grand Canonical Monte-Carlo Simulation und die Dichtefunktionaltheorie (DFT), welche zur Bestimmung von Porenradien und Verteilungen in dieser Arbeit Anwendung fand.

Die DFT ermöglicht auf Basis intermolekularer Wechselwirkungen die Berechnung von Gleichgewichtsdichteprofilen eines in Poren adsorbierten Gases auf der Grundlage quantenmechanischer Überlegungen, ohne dass Parameter höherer Ordnung wie grundlegende Materialeigenschaften erforderlich wären.

Aus den erhaltenen Dichteprofilen des Gases für gegebene idealisierte Porengeometrien können Isothermen berechnet werden. Man erhält damit für jede Porenweite eine Modellisotherme. Experimentell bestimmte Isothermen können nun durch Superposition von Modellisothermen simuliert werden, so dass eine Verteilungsfunktion der Porenweiten erhalten wird.

Weiterführende Informationen bezüglich der Berechnung von Porenradien und Verteilung mittels Dichtefunktionaltheorie finden sich in der Literatur.^[70]

Dem Porendurchmesser kommt allgemein eine entscheidende Bedeutung bei der Adsorption organischer Verbindungen zu. Die Adsorptionenthalpie ist aufgrund überlappender Wandpotentiale in Mikroporen wie bereits erwähnt günstiger, hinzu kommt eine größere Anzahl an attraktiven Kontaktmöglichkeiten zwischen Adsorptiv und Adsorbatoberfläche. Entscheidend für die Adsorption niedermolekularer, organischer Moleküle ist daher die Mikroporenverteilung. In Abhängigkeit von der Größe des Adsorptivmoleküls gibt es einen optimalen Porengrößenbereich, in dem das jeweilige Molekül bevorzugt adsorbiert. Dieser Bereich liegt im Falle ungeladener Teilchen etwa bei dem 1,5-fachen des hydrodynamischen Durchmessers des Moleküls.^[71]

[67] deBoer [1966], Lippens [1964, 1965]

[68] Dubinin [1971, 1975, 1985]

[69] Horvath [1983]

[70] Dombrowski [2000], Landers [2013], Lastoskie [1993], Monson [2012], Olivier [1994], Seaton [1989], Ustinov [2006]

[71] Dabrowski [2001], El-Sayed [2004], Li [2002], Karanfil [2004], Sontheimer [1985, 1988]

2.2.5. Kinetik

Neben der Bestimmung von Porenradien sowie deren Verteilung, dem Wissen über die Oberflächenchemie des Adsorbens und die damit in Zusammenhang stehenden Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv sowie der aus der Bestimmung von Gleichgewichtsisothermen abzuleitenden Kenntnis über erreichbare Gleichgewichtsbeladungen, spielt insbesondere in der praktischen Anwendung hinsichtlich der Auslegung technischer Adsorber die Geschwindigkeit des Adsorptionsprozesses bis zur Gleichgewichtseinstellung eine maßgebliche Rolle.

Die differentielle Stoffbilanz des zeitabhängigen Adsorptionsprozesses liest sich zu:

$$m_K \frac{dq(t)}{dt} = - V_L \frac{dc(t)}{dt}$$

m_K = der Masse des Adsorbens

$q(t)$ = der Beladung des Adsorbens

V_L = dem Lösungsvolumen

$c(t)$ = der Konzentration des Adsorptivs in Lösung.

Vor der eigentlichen Adsorption muss das Adsorptiv aus der Gas- respektive Flüssigphase an die innere Oberfläche des Adsorbens transportiert werden. Entlang dieses Weges sind verschiedene Transportwiderstände, die die Geschwindigkeit des Adsorptionsprozesses bestimmen, zu überwinden. Mittels der Adsorptionskinetik wird der zeitliche Verlauf des Adsorptionsprozesses bis zur Gleichgewichtseinstellung betrachtet. Der Prozess setzt sich bei durchströmten, porösen partikulären Adsorbent aus folgenden Teilschritten zusammen:

- Äußerer Stofftransport
 - Transport des Adsorptivs an die hydrodynamische Grenzschicht des Adsorbens
 - Übergang des Adsorptivs durch die hydrodynamische Grenzschicht auf die Kornoberfläche (Filmdiffusion)
- Innerer Stofftransport
 - Transport des Adsorptivs durch das Porensystem in das Innere des Korns (Korndiffusion)
 - Transport des Adsorbats entlang der Oberfläche in das Innere des Korns (Oberflächendiffusion)
- Adsorption

Die Adsorption verläuft dabei zumeist schnell, so dass die Kinetik des Gesamtprozesses weniger durch den eigentlichen Adsorptionsvorgang als vielmehr durch die Stofftransporthemmung des Fremdstoffs auf dem Weg zu seinem finalen Adsorptionsplatz bestimmt wird.

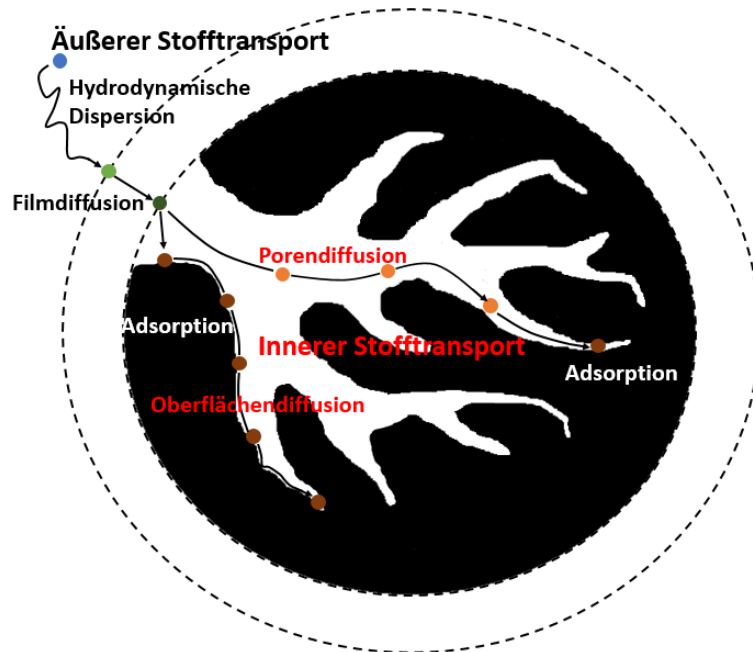


Abbildung 8: Schematische Darstellung des äußeren respektive inneren Stofftransports im Adsorbens Korn

2.2.5.1. Äußerer Stofftransport

Betrachtet man ein einzelnes Aktivkohlekorn in einer stehenden Flüssigkeit, so erfolgt der Transport des Adsorptivs an die Oberfläche des Korns ausschließlich durch Diffusion. In einer durchströmten Schüttung oder einem Festbett kommt es neben der Diffusion aufgrund unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeiten und Pfadlängen in den Zwischenräumen der heterogenen Aktivkohlepartikel zu einer Dispersion genannten Durchmischung des Fluids und damit zu einem Ausgleich von Konzentrationsunterschieden axial und lateral zur Durchflussrichtung. Dieser als hydrodynamische Dispersion bezeichnete Gesamtprozess ist verantwortlich für den äußeren Stofftransport an die hydrodynamische Grenzschicht in durchströmten Schüttungen und Festbetten und ist wie die eigentliche Adsorption selbst zumeist nicht geschwindigkeitsbestimmend.^[72]

Wird ein Adsorbens Korn von einem Fluid umströmt, so kommt es unmittelbar an der Grenzfläche zur Ausbildung einer laminaren Strömung, dem Grenzfilm.^[73] Der Übergang des Adsorptivs durch diesen Grenzfilm auf die Oberfläche des Korns erfolgt allein durch Diffusion. Triebkraft ist der Konzentrationsgradient zwischen dem Kern des Fluids und der Oberfläche des Adsorbens korns. Nimmt man einen linearen Konzentrationsverlauf und eine sphärische Geometrie des Korns an, kann der Stoff- beziehungsweise Massenübergang \dot{n}_F durch den Grenzfilm auf die Oberfläche für neutrale Adsorptive aus dem 1. Fickschen Gesetz abgeleitet werden:

$$J_F = -D_F \left(\frac{dc}{dx} \right)$$

J_F = Teilchenstromdichte

D_F = Filmdiffusionskoeffizient

[72] De Ligny [1970]

[73] Kärger [2012]

Näherungsweise kann der Konzentrationsgradient dc/dx als Differenz der Adsorptivkonzentration in der Fluidphase c_f und an der Kornoberfläche c_k bezogen auf die Dicke des Grenzfilms δ_N (Nernstsche Diffusionsschichtdicke) ausgedrückt werden, so dass für den Stoffübergang folgt:^[74]

$$\dot{n}_F = D_F \frac{c_f - c_k}{\delta_N}$$

Die Dicke des Grenzfilms wird determiniert durch das Strömungsprofil des Fluids und ist experimentell nicht zugänglich. Es wird daher ein Stoffübergangskoeffizient $\beta_F = D_F/\delta_N$ als Proportionalitätsfaktor zwischen Fluss und Konzentrationsdifferenz $c_f - c_k$ eingeführt, daraus folgt:

$$\dot{n}_F = \beta_F (c_f - c_k)$$

Der Stoffübergangskoeffizient lässt sich experimentell aus der Sherwood-Zahl $Sh = \beta d_p/D$ mittels empirischer Korrelation zwischen Sherwood-, Reynolds- und Schmidt-Zahl bestimmen.

Die pro Zeitintervall aus der Flüssigkeit auf die Kornoberfläche übergegangene Teilchenzahl \dot{N}_F kann über die differentielle Stoffbilanz charakterisiert werden:

$$\dot{N}_F = m_K \frac{dq(t)}{dt} = -V_L \frac{dc(t)}{dt}$$

Mit $\dot{n}_F = \frac{\dot{N}_F}{A_K}$ lässt sich der Massentransfer auf die (externe) Oberfläche des Adsorbenskorns A_K formulieren zu:

$$\frac{dq(t)}{dt} = \beta_F \frac{A_K}{m_K} (c_f - c_k)$$

Der entsprechende Ausdruck für die Abnahme der Adsorptivkonzentration in Lösung lautet:

$$-\frac{dc(t)}{dt} = \beta_F \frac{A_K}{V_L} (c_f - c_k)$$

Für den Transport von geladenen Adsorptivteilchen findet die allgemeinere Nernst-Planck Gleichung Anwendung, die das 1. Ficksche Gesetz als Spezialfall beinhaltet. Treibende Kraft in diesem Fall ist der Gradient des elektrischen Potentials $\partial\varphi/\partial x$:

$$J_{F_i} = -D_{F_i} \left[\left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right) + z_i c_i \cdot \frac{F}{RT} \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \right]$$

J_{F_i} = Ionenstromdichte

z_i = Äquivalentladung des i-ten Adsorptivs

F = Faraday Konstante

Als Nebenbedingung muss statische und dynamische Elektroneutralität erfüllt sein.

2.2.5.2. Innerer Stofftransport

Der Stofftransport in das Innere des Adsorbenskorns kann durch zwei unterschiedliche Mechanismen erfolgen, der Poren- sowie der Oberflächendiffusion.^[75]

Ohne hinreichend großen Elektrolytüberschuss muss im Falle der Elektrosorption auch der Beitrag der Migration zum Stofftransport berücksichtigt werden.

Bei Betrachtung der Gasadsorption wird die Porendiffusion unterteilt in Strömung, freie Diffusion und Knudsen Transport.

Strömung herrscht, wenn dem System eine Änderung des Drucks im Gasraum aufgeprägt

[74] Kärger [2012]

[75] Sontheimer [1985, 1988]

wird und die mittlere freie Weglänge λ_f der Gasmoleküle deutlich größer ist als der Porendurchmesser d_p . Je nachdem ob der Druck erhöht oder erniedrigt wird erfolgt ein Massentransport in die Pore hinein oder aus der Pore heraus, um der Druckdifferenz entgegenzuwirken. Erfolgt der Transport bei konstantem Gesamtdruck aufgrund eines Partialdruckgradienten zwischen Poreneingang und Korninnerem so spricht man von freier Diffusion, falls $d_p > 10 \lambda_f$. Ist der Porendurchmesser deutlich kleiner als die mittlere freie Weglänge $d_p < 0,1 \lambda_f$ dominieren Stöße zwischen Wand und Gasmolekül und es liegt sogenannter Knudsen Transport vor. Wichtiges Unterscheidungskriterium zwischen freier Diffusion, bei der Stöße der Gasteilchen untereinander dominieren und Knudsen Transport ist die Knudsenzahl K_n , die definiert ist als Quotient zwischen freier Weglänge der Moleküle und Porendurchmesser $K_n = \lambda_f/d_p$. Es kann keine scharfe Abgrenzung zwischen freier Diffusion und Knudsen Transport gezogen werden, vielmehr erfolgt im Bereich zwischen $0,1 < K_n < 10$ eine Überlagerung der Transportmechanismen.

Im Falle der Flüssigphasenadsorption existiert eine derartige Unterteilung nicht. Der Stoff- respektive Massenstrom \dot{n}_p lässt sich, setzt man einen linearen Konzentrationsgradienten zwischen Anfang und Ende des Porenkanals sowie ein lokales Gleichgewicht zwischen Adsorbat- und Adsorptivkonzentration in der Porenflüssigkeit an jedem Ort des Porensystems voraus, in Anlehnung an das 1. Ficksche Gesetz formulieren:

$$\dot{n}_p = \frac{\varepsilon_K}{\tau_K} D_F \frac{dc_p}{dr} = D_p \frac{dc_p}{dr}$$

ε_K = Kornporosität

τ_K = Tortuosität

D_p = Porendiffusionskoeffizient

Der Porendiffusionskoeffizient $D_p = \varepsilon_K/\tau_K \cdot D_F$ berücksichtigt die zusätzlichen Transportwiderstände des diffundierenden Adsorptivs aufgrund von Porosität ε_K und Tortuosität τ_K des Adsorbenskorns.

Unter der Annahme eines sphärischen Partikels mit konstanter Kornporosität sowie eines ausschließlich radialen Beladungsgradienten, wird die Adsorbensbeladung differentiell anhand eines Stoff- respektive Massenstroms durch infinitesimale Kugelschalen in das Innere des Korns bilanziert. $\dot{n}_D(r + dr)$ entspricht dabei dem in die Kugel-

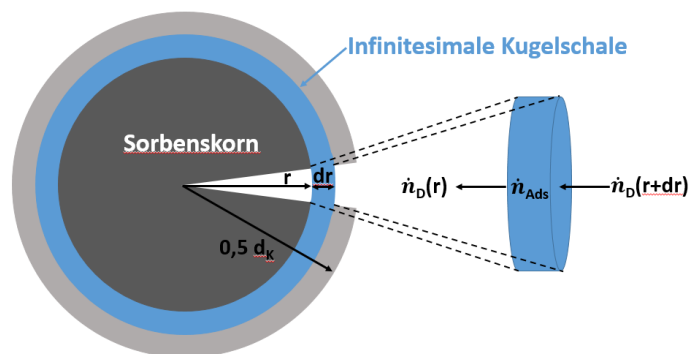


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Transports respektive der Adsorption in infinitesimalen Kugelschalen entlang des Weges in das Innere des Adsorbenskorns

schale eintretenden, $\dot{n}_D(r)$ dem aus der Kugelschale austretenden Stoffstrom, \dot{n}_{Ads} repräsentiert den Adsorptions- oder Speicherterm der Kugelschale. Die Differenz zwischen ein- und austretendem Stoffstrom verbleibt als Beladung in der Kugelschale. In der Massenbilanz der infinitesimalen Kugelschale sind die korrespondierenden Änderungen der Beladung des Adsorbens und der Konzentration der Porenflüssigkeit zu

berücksichtigen. Der instationäre Beladungsvorgang des gesamten Adsorbenskorns lässt sich beschreiben, in dem man die Gleichung des Massen- beziehungsweise Stofftransports mit der differentiellen Massenbilanz einer infinitesimalen Kugelschale der Dicke dr verknüpft:

$$\Delta \dot{n}_p 4\pi r^2 \Delta t = \Delta q_K 4\pi r^2 \Delta r \rho_K + \Delta c_p 4\pi r^2 \Delta r \varepsilon_K$$

Respektive in differentieller Schreibweise:

$$\frac{\partial(r^2 \dot{n}_p)}{\partial r} = \rho_K r^2 \frac{\partial q_K}{\partial t} + \varepsilon_K r^2 \frac{\partial c_p}{\partial t}$$

ρ_K = scheinbare Dichte des Adsorbenskorns

Man erhält:

$$\rho_K \frac{\partial q_K}{\partial t} + \varepsilon_K \frac{\partial c_p}{\partial t} = D_p \left[\frac{\partial^2 c_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_p}{\partial r} \right]$$

Der 1. Term auf der linken Seite der Gleichung repräsentiert dabei die Anreicherung des Stoffs auf der Adsorbensoberfläche, der zweite Term die Akkumulation in der Porenflüssigkeit.

Im Falle der Oberflächendiffusion wird das Adsorptiv bereits am Poreneingang adsorbiert und anschließend entlang der Porenwände in das Innere des Kornes transportiert. Eine verbreitete Modellvorstellung ist dabei der sogenannte „Hopping“ Mechanismus. Dabei kann das Adsorbat durch Energiezufuhr eine Potentialbarriere überwinden und zum nächsten „freien“ Adsorptionsplatz „springen“. Die Aktivierungsenergie dieses Prozesses liegt unterhalb der zur Desorption benötigten Energie. Es handelt sich demnach nicht um eine Serie von Adsorptions-/Desorptionsvorgängen mit zwischengeschalteter Porendiffusion, sondern um einen aktivierten Transport im gebundenen Zustand entlang der Oberfläche der Pore.^[76]

Triebkraft des Prozesses ist ein Gradient der Beladung q der Oberfläche zwischen Poreneingang und Innerem des Kornes. Der Stoff- respektive Massenstrom \dot{n}_0 kann damit wieder in Übereinstimmung mit dem 1. Ficksche Gesetz zum Ausdruck gebracht werden:

$$\dot{n}_0 = D_0 \rho_K \frac{dq_K}{dr}$$

D_0 = Oberflächendiffusionskoeffizient

Analog der Verfahrensweise im Falle der Porendiffusion kombiniert man die Transportgleichung mit der differentiellen Massenbilanz einer infinitesimalen Kugelschale der Dicke dr um das Innere des Adsorbenskorns, wobei es in der Massenbilanz nur die zeitliche Änderung der Beladung des Adsorbenskorns zu berücksichtigen gilt:

$$\Delta \dot{n}_p 4\pi r^2 \Delta t = \Delta q_K 4\pi r^2 \Delta r \rho_K \text{ respektive in differentieller Schreibweise: } \frac{\partial(r^2 \dot{n}_p)}{\partial r} = \rho_K r^2 \frac{\partial q_K}{\partial t}$$

und erhält:

$$\rho_K \frac{\partial q_K}{\partial t} = D_0 \left[\frac{\partial^2 q_K}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_K}{\partial r} \right]$$

Die beiden Transportmechanismen können sich zeitlich und räumlich überlagern, so dass experimentell nach dem einen oder anderen Modell bestimmte Diffusionskoeffizienten mit unter erheblich von der Realität abweichen. In erweiterten Modellen werden daher Poren- und Oberflächendiffusion kombiniert.

2.2.5.3. Linear driving force Modell

Ein insbesondere in der industriellen Praxis geläufiger Ansatz ist das kinetische oder linear driving force (LDF) Modell^[77]. Basierend auf einem vereinfachten Oberflächendifusionsmodell wird im Rahmen des LDF Ansatzes die gesamte Adsorbensbeladung in eine hypothetische Kugelschale des Adsorbenskorns verlagert, der Diffusionskoeffizient durch einen effektiven Stoffübergangskoeffizienten β_{eff} durch diese Kugelschale ersetzt. Die Beladung des Kornes erfolgt homogen, das heißt unabhängig von dem Partikelradius. Der Gradient dq_K/dr im Oberflächendifusionsansatz wird ersetzt durch die lineare Differenz der mittleren Beladung \bar{q}_t des Adsorbenskorns zum Zeitpunkt t in Relation zu der Gleichgewichtsbeladung q_{GG} der Kornoberfläche. Die Massenbeziehungswise Stofftransportgleichung schreibt sich somit zu:

$$\dot{n}_K = \beta_{\text{eff}} \rho_K (q_{\text{GG}} - \bar{q}_t)$$

In Kombination mit der Gleichung der Massen- respektive Stoffbilanz:

$$\dot{n}_K = \frac{m_K}{A_K} \frac{dq(t)}{dt} = - \frac{V_L}{A_K} \frac{dc(t)}{dt}$$

sowie mit $\rho_K = m_K/V_K$, ergibt sich die Massentransfer Gleichung zu:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \beta_{\text{eff}} \frac{A_K}{V_K} (q_{\text{GG}} - \bar{q}_t)$$

Glueckauf^[78] fand für sphärische Partikel die folgende Beziehung zwischen dem effektiven Stofftransportkoeffizienten β_{eff} und dem Oberflächendifusionskoeffizienten D_0 :

$$\beta_{\text{eff}} = \frac{5D_0}{r_K}$$

2.3. Elektrosorption

Den Ausführungen in Kapitel 2.3. Elektrosorption liegen Erläuterungen in Bard [2001], Hamann [2005], Kortüm [1972], Milazzo [1980], Schmickler [1996] und Vetter [1961] zu Grunde, ergänzende Literaturverweise finden sich wiederum im Text.

2.3.1. Die elektrolytische Doppelschicht

Taucht man eine Elektrode (Elektronenleiter) in eine wässrige Lösung (Ionenleiter), so bildet sich im Allgemeinen an der Phasengrenze zwischen Elektrodenoberfläche und umgebender Lösung aufgrund der Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Lösung eine elektrolytische Doppelschicht aus.

2.3.1.1. Das Helmholtz Modell

Das älteste und einfachste Modell zur Beschreibung einer elektrolytischen Doppelschicht wurde von Helmholtz bereits in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts entwickelt.^[79] Es beschreibt eine starre Doppelschicht vergleichbar der eines Plattenkondensators, in der die entgegengesetzten Ladungen an der Elektrodenoberfläche sowie lösungsseitig in einer zur Elektrode parallelen Schicht, der sogenannten Helmholtz Fläche, mit

[77] Alpay [1992], Sircar [2000]

[78] Glueckauf [1947, 1955]

[79] Helmholtz [1879]

Überschussionen lokalisiert sind. Der Abstand beider Schichten beträgt den halben Durchmesser der solvatisierten Überschussionen.

Nimmt man die ionischen Überschussladungen als punktförmig an, so entsteht zwischen Elektrodenoberfläche und Helmholtz Fläche ein ladungsfreier Raum mit einem linearen Potentialabfall zwischen Elektrodenoberfläche und Helmholtz Fläche.

Die in einem Kondensator gespeicherte Ladung Q wächst proportional zu der angelegten Spannung U , die Proportionalitätskonstante wird als Kapazität C bezeichnet.

Die Kapazität C_s der starren Helmholtz Doppelschicht lässt sich nach der Formel des Plattenkondensators berechnen zu:

$$C_s = \frac{\epsilon A}{d}$$

ϵ = Permittivität ($\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$)

A = Elektrodenfläche

d = Abstand Elektrodenoberfläche <-> Helmholtz Fläche.

Die Kapazität ist somit nur von der Permittivität der Lösung, der Elektrodenfläche sowie dem Abstand, respektive dem Radius der solvatisierten Überschussionen abhängig.

Für eine wässrige Lösung mit einer relativen Permittivität ϵ_r von 80 sowie einem Durchmesser der Überschussionen von 0,4 nm lässt sich eine Kapazität von 354 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ berechnen.

2.3.1.2. Das Gouy-Chapman Modell

Die realen Bedingungen vor einer geladenen Elektrodenoberfläche insbesondere in verdünnten Lösungen vermag das Helmholtz Modell allerdings nur unzureichend wiederzugeben, daher entwickelten Gouy^[80] und Chapman^[81] unabhängig voneinander eine Theorie, die die thermische Bewegung der Überschussionen berücksichtigt, welche der Annahme einer starren Ionenschicht im Helmholtz Modell entgegensteht.

Es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen elektrostatischer Anziehungskraft der entgegengesetzt geladenen Elektrode und Diffusion der Überschussionen in das Innere der Lösung aufgrund des bestehenden Konzentrationsgradienten, dies resultiert in einer mit zunehmendem Elektrodenabstand schwächer werdenden ionischen Raumladung und somit einer diffusen anstelle einer starren Doppelschicht.

Den Zusammenhang zwischen dem elektrischen Potential φ der Elektrode und der Ladungsdichte der Überschussionen ρ stellt die Poisson Gleichung her:

$$\Delta\varphi = -\frac{\rho}{\epsilon}$$

Die Ladungsdichte ρ berechnet sich aus der Ionendichte, für die eine Boltzmann Verteilung angesetzt werden kann, multipliziert mit der Ionenladung, summiert über alle Ionensorten i :

$$\rho = \sum_i z_i e N_{i,V} \exp\left(-\frac{z_i e \varphi}{kT}\right)$$

Dabei entspricht $N_{i,V}$ der Anzahl an Ionen der Sorte i pro Volumenelement. Daraus folgt mit $N_{i,V} = c_i \cdot N_A$, $k = R/N_A$ und $F = e \cdot N_A$

$$\rho = F \sum_i z_i c_i \exp\left(-\frac{z_i F \varphi}{RT}\right)$$

und damit:

$$\Delta\varphi = -\frac{F}{\varepsilon} \sum_i z_i c_i \exp\left(-\frac{z_i F \varphi}{RT}\right)$$

Δ = Laplace Operator

F = Faraday Konstante

z_i = Valenz des i-ten Ions

c_i = Konzentration des i-ten Ions

R = Gaskonstante

T = Temperatur

Betrachtet man nun das Potential als Funktion der Koordinate x senkrecht zur Elektrodenoberfläche mit $(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2}), (\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}) = 0$

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2}\right) = -\frac{F}{\varepsilon} \sum_i z_i c_i \exp\left(-\frac{z_i F \varphi(x)}{RT}\right)$$

und setzt das Vorliegen einer stark verdünnten Lösung voraus, in der die elektrische Energie deutlich kleiner als die thermische Energie und somit der Exponent $\frac{z_i F \varphi(x)}{RT} \ll 1$ ist, dann vereinfacht sich obige Gleichung wegen $e^{-x} \approx 1 - x$ für $x \ll 1$ zu:

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2}\right) = -\frac{F}{\varepsilon} \sum_i z_i c_{i,v} \left(1 - \frac{z_i F \varphi(x)}{RT}\right) = -\frac{F}{\varepsilon} \left(\sum_i z_i c_i - \sum_i z_i^2 c_i \frac{F \varphi(x)}{RT}\right)$$

Mit $\sum_i z_i c_i = 0$ (Elektroneutralitätsbedingung) folgt:

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2}\right) = \frac{F^2}{\varepsilon RT} \sum_i z_i^2 c_i \varphi(x)$$

Mit Einführung der Ionenstärke $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$ sowie des reziproken Abstands $\kappa = \sqrt{\frac{2F^2}{\varepsilon RT} I}$ vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2}\right) = \kappa^2 \varphi(x)$$

Das Ergebnis dieser Gleichung unter Einhaltung folgender Randbedingungen

- der Nullpunkt von x liegt bei $\frac{1}{2} d$ (dem geringst möglichen Abstand zwischen Elektrodenoberfläche und solvatisierten Überschussionen). Die Koordinate x wird daher durch die Koordinate ξ mit $\xi = 0$ für $x = \frac{1}{2} d$ ersetzt.
- für $\varphi(\xi \rightarrow \infty)$ gilt $\varphi_\xi = \varphi_L$, mit φ_L dem Potential im Inneren der Lösung
- $\varphi(\xi = 0) - \varphi_L = \zeta$

lautet:

$$\Delta\varphi(\xi) = \varphi_\xi - \varphi_L = \zeta \cdot \exp(-\kappa\xi)$$

Die Gleichung beschreibt somit einen exponentiellen Potentialabfall von $\varphi(\xi = 0)$ bis $= \varphi_L$.

Die Potentialdifferenz zwischen $\varphi(\xi = 0)$ und φ_L [ζ -(Zeta-)Potential] stellt eine charakteristische Größe der diffusen Doppelschicht dar. Der Abstand $\xi = 1/\kappa$, bei dem die Potentialdifferenz auf das 1/e-fache des Zeta-Potentials abgefallen ist, wird als Maß für die Ausdehnung der diffusen Doppelschicht gebraucht und als Debye Länge bezeichnet. Die Ausdehnung der diffusen Doppelschicht hängt über κ unmittelbar von der Ionenstärke und damit von der Konzentration und Valenz der Überschussionen ab.

Verdünnte Lösungen haben Debye Längen von einigen 10 nm, während diese in konzentrierten Lösungen auf den Wert der starren Doppelschicht abfällt. Eine 0,1 M NaCl

Lösung hat beispielsweise eine Debye Länge von ca. 1 nm.

Das Zeta-Potential kann zusätzlich mittels der Raumladungsdichte der Überschussionen ρ^* ausgedrückt werden, welche im Gleichgewicht abgesehen von einem entgegengesetzten Vorzeichen aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung betragsmäßig identisch mit der Oberflächenladungsdichte der Elektrode ist:

$$\rho^* = \int_{\xi=0}^{\xi=\infty} \rho(\xi) d\xi$$

Mit $\rho(\xi) = -\varepsilon \left(\frac{\partial^2 \varphi(\xi)}{\partial \xi^2} \right)$, $\left(\frac{\partial^2 \varphi(\xi)}{\partial \xi^2} \right) = \kappa^2 \Delta \varphi(\xi)$, $\Delta \varphi(\xi) = \zeta \cdot \exp(-\kappa \xi)$ folgt:

$$\rho(\xi) = -\varepsilon \kappa^2 \zeta \exp(-\kappa \xi)$$

und

$$\rho^* = \int_0^{\infty} \rho(\xi) d\xi = -\varepsilon \kappa \zeta$$

respektive

$$\zeta = -\frac{\rho^*}{\varepsilon \kappa}$$

Die differentielle Kapazität C_d der diffusen Doppelschicht für $\frac{z_i F \zeta}{RT} \ll 1$ berechnet sich zu:

$$C_d = -\frac{d\rho^*}{d\zeta} = \varepsilon \kappa = \sqrt{\frac{2\varepsilon F^2}{RT}} I = \sqrt{\frac{\varepsilon F^2}{RT} \sum_i z_i^2 c_i}$$

Die Kapazität der diffusen Doppelschicht ist somit im Gegensatz zur Kapazität der starren Helmholtz Doppelschicht abhängig von der Konzentration und Valenz der Überschussionen.

Allerdings liegen die nach obiger Gleichung berechneten Werte der Doppelschichtkapazität, obwohl $1/\kappa > 1/2 d$ und somit $C_d < C_s$ ist, immer noch deutlich höher als experimentell ermittelte Kapazitäten. Dies gilt insbesondere für höhere Überschussionenkonzentrationen, da die Abhängigkeit von der Konzentration und der Valenz tatsächlich niedriger ist als theoretisch vorausgesagt.

Desweiteren zeigt sich bei höheren Potentialdifferenzen im Experiment ein von der Theorie deutlich abweichender Kapazitätsverlauf.

2.3.1.3. Das Stern Modell

Um die Schwierigkeiten der beiden bisher vorgestellten Modelle der starren Doppelschicht nach Helmholtz sowie der diffusen Doppelschicht nach Gouy und Chapman zu überwinden und die theoretischen Voraussagen mit den experimentellen Befunden in Einklang zu bringen, schlug Stern^[82] eine Kombination aus beiden Modellen vor, in dem die starre und diffuse Doppelschicht als zwei serielle Kapazitäten betrachtet werden:

$$\frac{1}{C_D} = \frac{1}{C_s} + \frac{1}{C_d}$$

C_D ist die Kapazität der gesamten Stern Doppelschicht.

Der Potentialabfall innerhalb der Stern Doppelschicht setzt sich aus einem linearen Anteil innerhalb der starren Doppelschicht von der Elektrodenoberfläche bis zur Helmholtz Fläche sowie einem exponentiellen Anteil innerhalb der diffusen Doppelschicht von der Helmholtz Fläche bis in das Innere der Lösung, der wiederum dem Zeta-Potential entspricht, zusammen, wobei bei niedrigen Überschussionenkonzentrationen der Anteil der diffusen Doppelschicht dominiert, bei steigender Konzentration wächst der Anteil der

starren Schicht, allerdings nur bis zu einem bestimmten Betrag, da die Aufnahmefähigkeit der Grenzfläche zwischen Elektrode und Lösung nicht unendlich ist.

Das Galvani Potential $\Delta\varphi$ zwischen Elektrodenoberfläche und dem Inneren der Lösung kann somit unterteilt werden in:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_s + \Delta\varphi_d \text{ respektive } \Delta\varphi = (\varphi_E - \varphi_{\text{äH}}) + (\varphi_{\text{äH}} - \varphi_L) = \varphi_E - \varphi_{\text{äH}} - \zeta$$

Die Subskripte E, äH, L stehen für Elektrodenoberfläche, äußere Helmholtz Fläche und Lösung.

2.3.1.4. Erweiterungen durch Grahame sowie Bockris, Müller und Devanathan

Die Sternsche Theorie wurde in den folgenden Jahrzehnten ergänzt und erweitert, so bestimmte Grahame^[83] die Raumladungsdichte für beliebige Verhältnisse zwischen elektrischer ($zF\varphi$) und thermischer Energie (RT), das heißt ohne vereinfachende Linearisierung des Exponenten, die nur unter der Voraussetzung des Vorliegens einer stark verdünnten Lösung zulässig ist, zu:

$$\rho^* = \int_{\xi=0}^{\xi=\infty} \rho(\xi) d\xi = -\sqrt{8\varepsilon RTc} \sinh\left(\frac{zF\xi}{2RT}\right)$$

und daraus die differentielle Doppelschichtkapazität:

$$C_d = -\frac{d\rho^*}{d\zeta} = zF \sqrt{\frac{2\varepsilon c}{RT}} \cosh\left(\frac{zF\zeta}{2RT}\right)$$

Hierbei erkennt man die zusätzliche Abhängigkeit der Kapazität vom Zeta-Potential.

Darüber hinaus manifestierte Grahame die Unterscheidung zwischen einer inneren und einer äußeren Helmholtz Fläche aufgrund spezifischer und nicht spezifischer Adsorption von Ionen, die bereits von Stern in Erwägung gezogen wurde. Die innere Helmholtz Fläche repräsentiert dabei eine Ebene parallel zur Elektrodenoberfläche durch die Schwerpunkte der direkt an der Elektrode anliegenden (partiell) desolvatisierten aufgrund von van-der-Waals Kräften oder kovalenten Bindungen spezifisch adsorbierten Ionen. Die äußere Helmholtz Fläche beschreibt äquivalent zur Helmholtz Fläche im Helmholtz Modell der starren Doppelschicht eine Ebene parallel zur Elektrodenoberfläche durch die Schwerpunkte der nicht spezifisch adsorbierten, solvatisierten Überschussionen.

In der Literatur wird die starre Doppelschicht oftmals auch als Stern Schicht bezeichnet, diese ist jedoch nicht zu verwechseln mit der gesamten Stern Doppelschicht bestehend aus starrer und diffuser Doppelschicht.

Bockris, Müller und Devanathan^[84] erweiterten das Grahamesche Modell, in dem sie den Einfluss des Lösungsmittels berücksichtigen, die orientierten Dipole eines polaren Lösungsmittels bilden dabei eine Monolage auf der Elektrodenoberfläche. Bei spezifischer Adsorption eines Ions werden Lösungsmittelmoleküle von der Oberfläche verdrängt, die innere Helmholtz Fläche charakterisiert eine Ebene durch die Ladungsschwerpunkte der Lösungsmittelmoleküle und der spezifisch adsorbierten Ionen.

Entscheidender Faktor bei der spezifischen Adsorption ist die Hydratationsenergie des Ions^[85], je kleiner die Hydratationsenergie, desto leichter kann die Hydrathülle deformiert werden. Daher neigen insbesondere große, monovalente Anionen aufgrund

[83] Grahame [1947]

[84] Bockris [1963]

[85] Conway [1999], Kalluri [2013]

ihrer im Vergleich zu Kationen schwächeren Hydrathülle zu spezifischer Adsorption, die bei moderaten Elektrodenpotentialen über die Coulomb Wechselwirkung dominieren kann, so dass die betreffenden Anionen auch bei negativer Elektrodenladung adsorbiert bleiben.^[86]

Abbildung 10 zeigt den schematischen Aufbau einer solchen komplexen Doppelschicht.

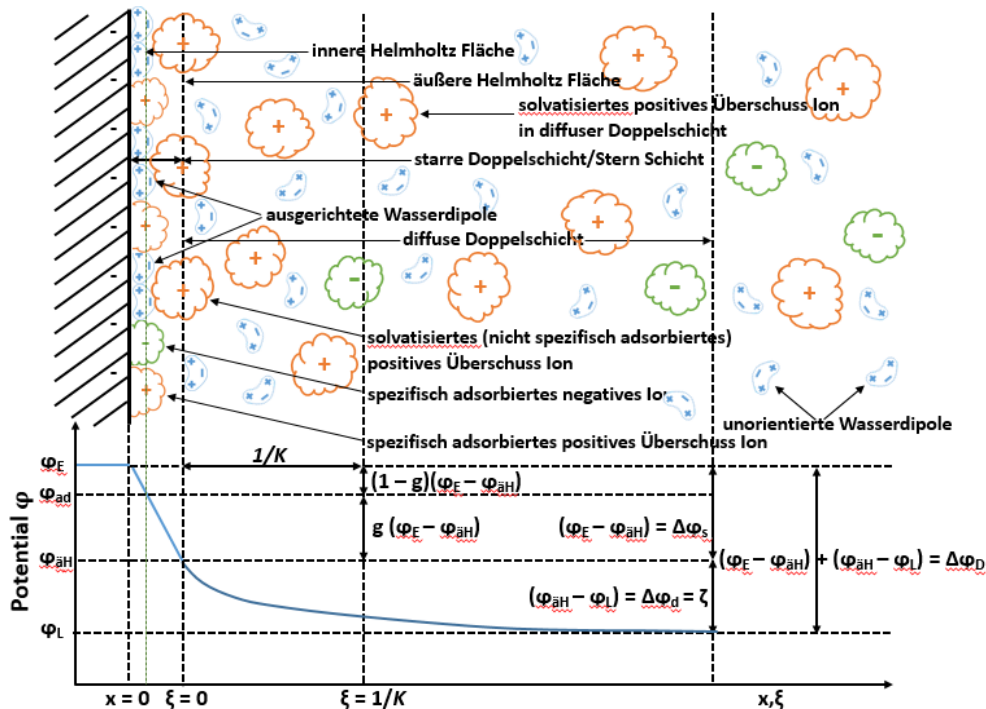


Abbildung 10: Schematischer Aufbau und Potentialverlauf in einer elektrolytischen Doppelschicht adaptiert von Hamann und Vetter^[87]

Die experimentell ermittelten Doppelschichtkapazitäten planarer Metalloberflächen in wässrigen Lösungen liegen in Abhängigkeit von dem Elektrodenpotential sowie der Elektrolytzusammensetzung und der Temperatur im Bereich zwischen $0,05 - 0,5 \text{ F/m}^2$ respektive $5 - 50 \text{ }\mu\text{F/cm}^2$ ^[88] Elektrodenfläche und damit deutlich unter den nach dem Modell eines Plattenkondensators für die starre Helmholtz Fläche oder aus der linearisierten Gleichung für die diffuse Doppelschicht berechneten Werten.

Aufgrund ihrer außerordentlich großen inneren Oberfläche von einigen 100 bis weit über $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, besitzen Aktivkohlen typischerweise Kapazitäten von $50 - 200 \text{ F/g}$.

Die Ursache für die Differenz zwischen theoretisch berechneten und experimentell gefundenen Kapazitäten begründet sich zum einen in der abnehmenden Polarisierbarkeit der Dipole des Lösungsmittels in Elektroden Nähe, was in einer Abnahme der relativen Permittivität resultiert. Die relative Permittivität eines Wassermoleküls in der Solvathülle eines nicht spezifisch adsorbierten Ions in der äußeren Helmholtz Schicht reduziert sich etwa auf 30, die eines ausgerichteten Wassermoleküls in der inneren Helmholtz Schicht auf circa 6.^[89]

[86] Kastening [1997], Müller [1994]

[87] Hamann [2005], Vetter [1972]

[88] Kastening [1986, 2005], Kötz [2000]

[89] Bockris [1963]

Zum anderen muss die starre Doppelschicht als serielle Kapazität zwischen Elektrodenoberfläche und innerer Helmholtz Fläche sowie innerer und äußerer Helmholtz Fläche betrachtet werden:

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_{E-iH}} + \frac{1}{C_{iH-\bar{a}H}} \rightarrow C_s = \frac{C_{E-iH} + C_{iH-\bar{a}H}}{C_{E-iH} * C_{iH-\bar{a}H}}$$

C_s ist demnach kleiner als die kleinere der beiden Einzelkapazitäten (zumeist C_{E-iH}), wodurch der experimentell gefundene geringere Einfluss des Radius der Überschussionen auf die Doppelschichtkapazität als nach dem Helmholtz Modell vorausgesagt Erklärung findet.

In verdünnten Lösungen muss zusätzlich die Kapazität der diffusen Doppelschicht berücksichtigt werden, daraus folgt für die Gesamtkapazität:

$$\frac{1}{C_D} = \frac{1}{C_{E-iH}} + \frac{1}{C_{iH-\bar{a}H}} + \frac{1}{C_d}$$

Da C_d wie gezeigt proportional mit der Ionenstärke ansteigt, macht sich die Kapazität der diffusen Doppelschicht in der Reihenschaltung mit der konstanten Kapazität der starren Doppelschicht immer weniger bemerkbar, so dass bei hohen Konzentrationen $C_D \rightarrow C_s$.

Man unterscheidet dabei zwischen integraler: $C_i = \frac{\int i dt}{\varphi - \varphi_0}$

φ_0 = Potential des elektrokapillaren Maximums = Nullladungspotential

und differentieller Kapazität: $C_{d*} = \frac{dq}{d\varphi}$.

Für den kapazitiven Ladestrom i_c gilt:

$$i_c = \frac{dq(\varphi)}{dt} = \frac{dq}{d\varphi} \frac{d\varphi}{dt} = C_{d*} \frac{d\varphi}{dt}$$

Daraus folgt:

$$C_{d*} = \frac{i_c}{\frac{d\varphi}{dt}}$$

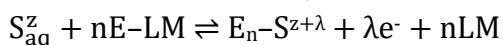
Mit $\frac{d\varphi}{dt} = v$ (Vorschubgeschwindigkeit in V/s) erhält man:

$$C_{d*} = \frac{i_c}{v}$$

2.3.2. Elektrosorptionsreaktion und Wertigkeit

Unter Elektrosorption versteht man die Adsorption von Molekülen und/oder Ionen in Folge von van-der-Waalscher, elektrostatischer oder chemischer Bindung des Adsorptivs an der Grenzfläche zwischen Elektrodenoberfläche und Lösung.

Im Falle der Ausbildung einer chemischen Bindung ist ein (partieller) Ladungstransfer zwischen Elektrode (E) und Adsorptiv (S) möglich. Die Adsorptionsreaktion geht einher mit der Verdrängung von Lösungsmittelbestandteilen (LM) von der Elektrodenoberfläche, sie kann demnach folgendermaßen formuliert werden:^[90]



$$\lambda = z_{ad} - z$$

Die Valenz z sowie der Ladungsübergangskoeffizient λ können dabei ≥ 0 sein, während n einen Wert ≥ 1 besitzt. Im Allgemeinen ist $\lambda > 0$ für Anionen und < 0 für Kationen.

Der partielle Ladungsübergang ist dabei nicht zu verwechseln mit dem vollständigen Ladungsdurchtritt einer faradayschen Reaktion.

Im elektrochemischen Gleichgewicht gilt:

$$\sum n_i \hat{\mu}_i = 0$$

Für eine Elektrosorptionsreaktion aus wässriger Lösung wie für die vorliegende Arbeit relevant folgt daraus:

$$\hat{\mu}_{ad} + \lambda \hat{\mu}_{e^-} + \hat{\mu}_w - \hat{\mu}_s - n \hat{\mu}_{w,ad} = 0$$

Die Subskripte „ad“, „w“, „s“ und „w,ad“ stehen für den spezifisch adsorbierten Fremdstoff $S^{z+\lambda}$, nicht spezifisch adsorbiertes Wasser, den nicht spezifisch adsorbierten Fremdstoff S_{aq}^z sowie spezifisch adsorbiertes Wasser.

Das elektrochemische Potential $\hat{\mu}_{ad}$ des spezifisch adsorbierten Fremdstoffs $S^{z+\lambda}$ ist definiert über:

$$\hat{\mu}_{ad} = \mu_{ad,0} + f_s(\Gamma_{ad}) + (z + \lambda)F\varphi_{ad} + \eta_{dip} + \eta_{kap}$$

$\mu_{ad,0}$ = chemisches Standardpotential bei $\varphi_{ad} = 0$ und $f_s(\Gamma_{ad}) = 0$

$f_s(\Gamma_{ad})$ repräsentiert eine Adsorptionsfunktion, welche in Abhängigkeit von dem Bedeckungsgrad ($\theta_{ad} = \Gamma_{ad} / \Gamma_{ad,max}$) den Einfluss der Aktivität auf das chemische Potential in der homogenen Phase charakterisiert.

η_{dip} spiegelt den Einfluß der Dipolorientierung im elektrischen Feld der Doppelschicht wider, mit $\eta_{dip} = \kappa_{ad} F(\varphi_E - \varphi_{\ddot{a}.H})$.

κ_{ad} entspricht dabei einer dimensionslosen Größe, welche das Verhältnis zwischen Dipolmoment, Orientierung und Moleküllänge determiniert.^[91]

η_{kap} gibt den Einfluß der durch die Aufladung der Doppelschicht während der Adsorption auftretenden kapazitiven Energie an.

η_{kap} kann über die sogenannte Lippmann Gleichung, welche die Potentialabhängigkeit der Oberflächenenergie beschreibt, bestimmt werden:

$$\left(\frac{\partial \sigma_{\ddot{a}.H}}{\partial \Delta\varphi} \right)_{\mu} = -q_E = - \int_0^{\Delta\varphi} C_D d\Delta\varphi$$

Dabei ist die Potentialabhängigkeit von C_D bei der Integration zu berücksichtigen, es folgt:

$$\eta_{kap} = \left(\frac{\partial \Delta \sigma_{\ddot{a}.H,kap}}{\partial \Gamma_{ad}} \right)_{\Delta\varphi} = - \iint_0^{\Delta\varphi} \left(\frac{\partial C_D}{\partial \Gamma_{ad}} \right)_{\Delta\varphi} \Gamma_w d\Delta\varphi d\Delta\varphi, \text{ mit } C_D = \left(\frac{\partial q_E}{\partial \Delta\varphi} \right)_{\Gamma_{ad}}$$

Die Potentialabhängigkeit von λ und κ_{ad} wird durch eine Änderung der Doppelschichtkapazität C_D im kapazitiven Term η_{kap} mit erfasst, so dass der Betrag des partiellen Ladungsübergangs sowie das Dipolmoment bei $\Delta\varphi = 0$ angesetzt werden.

$\hat{\mu}_{ad}$ lässt sich somit insgesamt schreiben als:

$$\hat{\mu}_{ad} = \mu_{ad,0} + f_s(\Gamma_{ad}) + (z + \lambda)F\varphi_{s,ad} + \kappa_{ad} F(\varphi_E - \varphi_{\ddot{a}.H}) - \iint_0^{\Delta\varphi} \left(\frac{\partial C_D}{\partial \Gamma_{ad}} \right)_{\Delta\varphi} \Gamma_w d\Delta\varphi d\Delta\varphi$$

Für eine exakte Betrachtung müsste zudem noch der Einfluss des Bedeckungsgrades auf den Ladungsübergang, die Dipolorientierung sowie den kapazitiven Term berücksichtigt werden.

Ein der Gleichung des elektrochemischen Potentials $\hat{\mu}_{ad}$ analoger Ausdruck lässt sich für $\hat{\mu}_{w,ad}$ aufstellen, wobei der Ladungsterm $(z + \lambda)F\varphi_{w,ad} = 0$ gesetzt werden kann.

Desweiteren gilt für $\hat{\mu}_w$, $\hat{\mu}_{e^-}$ und $\hat{\mu}_s$:

$$\hat{\mu}_w = \mu_{w,0} + RT \ln a_w \approx \mu_{w,0}$$

$$\hat{\mu}_{e^-} = \mu_{e^-,0} - F\varphi_E$$

$$\hat{\mu}_s = \mu_{s,0} + RT \ln a_s + zF\varphi_L \approx \mu_{s,\ddot{a}.H,0} + RT \ln a_{s,\ddot{a}.H} + zF\varphi_{\ddot{a}.H}$$

2. Theoretische Grundlagen – Elektrosorption

Das Elektrosorptionsgleichgewicht lässt sich nun darstellen über:

$$f(\theta_{ad}) = f_s(\Gamma_{ad}) - f_w(\Gamma_w) = - \sum n_i \hat{\mu}_i + RT \ln a_{s,\ddot{a}H} - zF(\varphi_{ad} - \varphi_{\ddot{a}H}) + \lambda F(\varphi_E - \varphi_{ad}) - (\kappa_{ad} - n\kappa_w) \cdot F(\varphi_E - \varphi_{\ddot{a}H}) + \iint_0^{\Delta\varphi} \left[\left(\frac{\partial C_D}{\partial \Gamma_{ad}} \right)_{\Gamma_w} - n \left(\frac{\partial C_D}{\partial \Gamma_w} \right)_{\Gamma_{ad}} \right]_{\Delta\varphi} d\Delta\varphi$$

$\sum n_i \hat{\mu}_i$ entspricht der Freien Adsorptionsenthalpie unter Standardbedingungen ΔG^0

Die Potentialdifferenzen $\varphi_{ad} - \varphi_{\ddot{a}H}$ sowie $\varphi_E - \varphi_{ad}$ können ersetzt werden durch $\varphi_E - \varphi_{\ddot{a}H}$. Mit $\Delta\varphi = (\varphi_E - \varphi_{\ddot{a}H}) - (\varphi_{E,0} - \varphi_{\ddot{a}H,0})$ und $\Delta\varphi_0 = (\varphi_{E,0} - \varphi_{\ddot{a}H,0})$ folgt unter Einführung des Geometrie-/Verhältnissfaktors g :

$$\varphi_{ad} - \varphi_{\ddot{a}H} = g(\Delta\varphi + \Delta\varphi_0) \text{ und } \varphi_E - \varphi_{ad} = (1 - g)(\Delta\varphi + \Delta\varphi_0)$$

$$\text{Desweiteren gilt: } d\Gamma_w = -n d\Gamma_{ad} \rightarrow \left(\frac{\partial C_D}{\partial \Gamma_{ad}} \right)_{\Gamma_w} - n \left(\frac{\partial C_D}{\partial \Gamma_w} \right)_{\Gamma_{ad}} = \frac{dC_D}{d\Gamma_{ad}}$$

Mit der Konstanten A , in die die chemischen Potentiale aller Komponenten sowie der konstante Energiebetrag $\gamma_0 F \Delta\varphi_0$ einfließen lässt sich die allgemeine Elektrosorptionsisotherme formulieren:^[92]

$$f(\theta_{ad}) = A + RT \ln a_{s,\ddot{a}H} - \gamma_0 F \Delta\varphi + \iint_0^{\Delta\varphi} \left(\frac{\partial C_D}{\partial \Gamma_{ad}} \right)_{\Delta\varphi} d\Delta\varphi$$

Aus dieser Gleichung kann wiederum die Potentialabhängigkeit des Elektrosorptionsgleichgewichts abgeleitet und die Elektrosorptionswertigkeit γ definiert werden:^[93]

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{ad}}{\partial \Delta\varphi} \right)_{\Gamma_{ad}} = \left(\frac{\partial \mu_{s,\ddot{a}H}}{\partial \Delta\varphi} \right)_{\Gamma_{ad}} = (gz - \lambda(1 - g) + \kappa_{ad} - n\kappa_w)F - \int_0^{\Delta\varphi} \left(\frac{\partial C_D}{\partial \Gamma_{ad}} \right)_{\Delta\varphi} d\Delta\varphi = \gamma F$$

Dabei entspricht $\gamma_0 = gz - \lambda(1 - g) + \kappa_{ad} - n\kappa_w$ der Elektrosorptionswertigkeit am elektrokapillaren Maximum.

Für geladene Fremdstoffe ist $\kappa_{ad} = 0$ und κ_w klein im Vergleich zu den beiden ersten Termen, so dass man für γ_0 ansetzen kann:

$$\gamma_0 = gz - \lambda(1 - g)$$

Somit vereinfacht sich die Definitionsgleichung der Elektrosorptionswertigkeit für geladene Fremdstoffe zu:

$$\gamma F = (gz - \lambda(1 - g))F - \int_0^{\Delta\varphi} \left(\frac{\partial C_D}{\partial \Gamma_{ad}} \right)_{\Delta\varphi} d\Delta\varphi = \gamma_0 F - \int_0^{\Delta\varphi} \left(\frac{\partial C_D}{\partial \Gamma_{ad}} \right)_{\Delta\varphi} d\Delta\varphi$$

Mit einem Potential unabhängigen Term γ_0 und dem Potential abhängigen Integral

Die Elektrosorptionswertigkeiten einer Vielzahl anorganischer Ionen sowie aliphatischer und aromatischer, organischer Verbindungen an Metall Elektroden wurden experimentell bestimmt. Neutrale Moleküle haben mit $0 < |\gamma| < 0,1$ eine deutlich kleinere Elektrosorptionswertigkeit als ionische Verbindungen. In Abhängigkeit von g und λ wird bei rein elektrostatischer Adsorption geladener Teilchen ($\lambda \approx 0$) γ_{min} mit 0,16z abgeschätzt. Bei kovalenter Adsorption mit nahezu vollständigem Ladungstransfer lassen sich Werte für γ im Bereich von z finden.^[94]

Die reversible Änderung der Freien Energie einer Grenzphase zwischen Elektrode und Lösung bei konstanter Temperatur und konstantem Druck kann ausgedrückt werden durch die Gibbssche Fundamentalgleichung einer Grenzphase:

[92] Vetter [1972]

[93] Rolle [1987]

[94] Koppitz [1984], Rolle [1987], Schultze [1976]

$$dG^s = \sigma dA + \sum \hat{\mu}_i^s dn_i^s$$

σ = Grenzflächenenergie

A = Grenzfläche

$\hat{\mu}_i^s$ = elektrochemisches Potential des Stoffs i in der Grenzphase mit $\hat{\mu}_i^s = \mu_i^s + z_i F \varphi$

Integration liefert:

$$G^s = \sigma A + \sum_i n_i^s \hat{\mu}_i^s$$

Das totale Differential dieser Gleichung lautet:

$$dG^s = \sigma dA + A d\sigma + \sum \hat{\mu}_i^s dn_i^s + \sum n_i^s d\hat{\mu}_i^s$$

Daraus folgt:

$$0 = A d\sigma + \sum n_i^s d\hat{\mu}_i^s$$

Mit Einführung der Grenzflächenkonzentration $\Gamma_i^s = \frac{n_i^s}{A}$ lässt sich obige Gleichung überführen in die Gibbsche Adsorptionsgleichung für isobare und isotherme Prozesse:^[95]

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i^s d\hat{\mu}_i^s$$

Angewandt auf die Elektrosorptionsreaktion $S_{aq}^{z+} + nE-OH_2 \rightleftharpoons E_n-S^{z+\lambda} + \lambda e^- + nH_2O$ ergibt sich:

$$-d\sigma = \Gamma_E d\hat{\mu}_E + \Gamma_{e^-} d\hat{\mu}_{e^-} + \Gamma_{ad} d\hat{\mu}_{ad} + \Gamma_s d\hat{\mu}_s + \Gamma_k d\hat{\mu}_k + \Gamma_w d\hat{\mu}_w + \sum \Gamma_j d\hat{\mu}_j$$

Γ_E = Konzentration geladener Funktionalitäten des Elektrodenmaterials

Γ_{e^-} = Konzentration der Elektronen in der Elektrode

Γ_{ad} = Oberflächenkonzentration des spezifisch adsorbierten Fremdstoffs $S^{z+\lambda}$

Γ_s = Konzentration des nicht spezifisch adsorbierten Fremdstoffs S^z

Γ_k = Oberflächenkonzentration des Gegenions

Γ_w = Oberflächenkonzentration des Wassers

Γ_j = Oberflächenkonzentration der Elektrolytionen

Mit $d\hat{\mu}_E = d\mu_E + z_E F \varphi_E$; $d\hat{\mu}_{e^-} = d\mu_{e^-} - F \varphi_E$

$d\hat{\mu}_{ad} = d\hat{\mu}_s - \lambda d\hat{\mu}_{e^-} = d\mu_s - \lambda d\mu_{e^-} + z_s F \varphi_L + \lambda F \varphi_E$

$d\hat{\mu}_s = d\mu_s + z_s F \varphi_L$; $d\hat{\mu}_k = d\mu_k + z_k F \varphi_L$; $d\hat{\mu}_w = d\mu_w$; $d\hat{\mu}_j = d\mu_j + z_j F \varphi_L$ folgt:

$$-d\sigma = (z_E \Gamma_E - \Gamma_{e^-} + \lambda \Gamma_{ad}) F \varphi_E + (z_s \Gamma_{ad} + z_s \Gamma_s + z_k \Gamma_k + \sum z_j \Gamma_j) F \varphi_L + \Gamma_E d\mu_E + (\Gamma_{e^-} - \lambda \Gamma_{ad}) d\mu_{e^-} + (\Gamma_{ad} + \Gamma_s) d\mu_s + \Gamma_k d\mu_k + \Gamma_w d\mu_w + \sum \Gamma_j d\mu_j$$

Der erste Ausdruck in Klammern auf der rechten Seite der Gleichung assoziiert mit φ_E repräsentiert dabei die elektrodenseitige Ladung $\rho_E = (z_E \Gamma_E - \Gamma_{e^-} + \lambda \Gamma_{ad}) F$, der zweite Ausdruck in Klammern gepaart mit φ_L verkörpert die lösungsseitige Ladung:

$\rho_L = (z_s \Gamma_{ad} + z_s \Gamma_s + z_k \Gamma_k + \sum z_j \Gamma_j) F$ der Grenzschicht.

Aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung gilt:

$$\rho_{ges.} = \rho_E + \rho_L = 0 \rightarrow |\rho_L| = -|\rho_E|$$

Mit $d\varphi_E - d\varphi_L = d\varphi_G$ folgt die allgemeine Elektrokapillargleichung für obige Reaktion unter Berücksichtigung eines partiellen Ladungsübergangs:^[96]

$$-d\sigma = \rho_E d\varphi_G + \Gamma_E d\mu_E + (\Gamma_{e^-} - \lambda \Gamma_{ad}) d\mu_{e^-} + (\Gamma_{ad} + \Gamma_s) d\mu_s + \Gamma_k d\mu_k + \Gamma_w d\mu_w + \sum \Gamma_j d\mu_j$$

Die Beiträge $\Gamma_E d\mu_E$ und $(\Gamma_{e^-} - \lambda \Gamma_{ad}) d\mu_{e^-}$, welche das Elektrodenmaterial charakterisieren können dabei als konstant vorausgesetzt werden.

Zwischen der Änderung der chemischen Potentiale μ_s , μ_k sowie μ_j und dem chemischen Potential des Wassers μ_w besteht über die Gibbs Gleichung $\sum x_i d\mu_i = 0$ folgender Zusammenhang: $d\mu_w = -\frac{x_{s,k,j}}{x_w} d\mu_{s,k,j}$, so dass anstelle der Oberflächenkonzentrationen

$\Gamma_{ad,k,j}$ wegen $\Gamma_{ad,k,j} - \frac{x_{s,k,j}}{x_w} \Gamma_w = \Gamma_{ad,k,j}^*$ die Oberflächenüberschüsse Γ^* eingeführt werden. Die Elektrokapillargleichung vereinfacht sich somit zu:

$$-d\sigma = \rho_{ED}\varphi_G + (\Gamma_{ad}^* + \Gamma_s)d\mu_s + \Gamma_k^* d\mu_k + \sum \Gamma_j^* d\mu_j$$

Bei hinreichend hoher Elektrolytkonzentration, wie sie in der vorliegenden Arbeit zum Tragen kam, kann $\sum \Gamma_j^* d\mu_j$ als konstant betrachtet werden.

Ebenso ist es gestattet $\Gamma_k^* d\mu_k$ zu vernachlässigen, da entweder Γ_k^* für $x_k \ll x_j$ oder μ_k für $x_k \gg x_s$ gegen Null geht.

Als weitere Konsequenz eines hohen Elektrolytüberschusses ($x_j \gg x_s$) kann der Einfluss der diffusen Doppelschicht eliminiert und die nicht spezifische Adsorption unberücksichtigt bleiben, so dass gilt: $(\Gamma_{ad}^* + \Gamma_s) \approx \Gamma_{ad}^*$ ^[97]

Somit kann auch das relevante Potential angepaßt werden, anstelle des Galvani Potentials zwischen Elektrode und Lösungsinnerem, muss nur noch das Elektrodenpotential φ_E als Differenz zwischen angelegtem Potential und dem Nullladungspotential (Potential am elektrokapillaren Maximum) beachtet werden.

Darüber hinaus gilt bei moderaten Fremdstoffkonzentrationen $x_w \gg x_s$, so dass der Oberflächenüberschuss Γ_{ad}^* des spezifisch adsorbierten Fremdstoffs $S^{z+\lambda}$ aufgrund $\Gamma_{ad}^* \approx \Gamma_{ad}^* + \frac{x_s}{x_w} \Gamma_w = \Gamma_{ad}$ gleich der Oberflächenkonzentration Γ_{ad} gesetzt werden kann.^[98]

Die allgemeine Elektrokapillargleichung vereinfacht sich im Falle eines hohen Elektrolytüberschusses dadurch zu:

$$-d\sigma = \rho_{ED}\varphi_E + \Gamma_{ad}d\mu_s$$

In Abwesenheit eines Überschusselektrolyts muss der Einfluss der diffusen Doppelschicht und damit die nicht spezifische Adsorption berücksichtigt werden, siehe hierzu.^[99]

Aus der Elektrokapillargleichung lässt sich die Elektrodenladung ρ_E sowie die Oberflächenkonzentration des spezifisch adsorbierten Fremdstoffs Γ_{ad} über die partiellen Differentiale definieren:^[100]

$$\rho_E = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\varphi_E}\right)_{\mu_s} \quad \text{und} \quad \Gamma_{ad} = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mu_s}\right)_{\varphi_E}$$

Der Zusammenhang zwischen Elektrokapillargleichung und Elektrosorptionswertigkeit γ lässt sich unter Zuhilfenahme des Schwarzschen Satzes (in der englischen Literatur zumeist als Young Theorem bezeichnet) über die Symmetrie aller l-ten partiellen Ableitungen einer k-fach total differenzierbaren Funktion (mit $l < k$) herstellen.

Aus den gemischten 2. Ableitungen der beiden obigen Gleichungen:

$$-\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial\mu_s \partial\varphi_E}\right) = \left(\frac{\partial\rho_E}{\partial\mu_s}\right)_{\varphi_E} = \left(\frac{\partial\Gamma_{ad}}{\partial\varphi_E}\right)_{\mu_s}$$

[97] Vetter [1974]

[98] Schultze [1973]

[99] Vetter [1972]

[100] Koppitz [1984]

erhält man:

$$\left(\frac{\partial \rho_E}{\partial \Gamma_{ad}}\right)_{\varphi_E} = \left(\frac{\partial \rho_E}{\partial \mu_s}\right)_{\varphi_E} \times \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial \Gamma_{ad}}\right)_{\varphi_E} = \left(\frac{\partial \Gamma_{ad}}{\partial \varphi_E}\right)_{\mu_s} \times \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial \Gamma_{ad}}\right)_{\varphi_E} = -\left(\frac{\partial \mu_s}{\partial \varphi_E}\right)_{\Gamma_{ad}}$$

Aus der Definitionsgleichung der Elektrosorptionswertigkeit γ unter der Voraussetzung eines hohen Elektrolytüberschusses, folgt mit $\mu_{s, \text{äH}} \approx \mu_s$ sowie $d\Delta\varphi \approx d\varphi_E$

$$\left(\frac{\partial \mu_s}{\partial \varphi_E}\right)_{\Gamma_{ad}} = \gamma F$$

und somit, da gezeigt wurde, dass:^[101]

$$-\left(\frac{\partial \mu_s}{\partial \varphi_E}\right)_{\Gamma_{ad}} = \left(\frac{\partial \rho_E}{\partial \Gamma_{ad}}\right)_{\varphi_E}$$

$$\gamma F = -\left(\frac{\partial \rho_E}{\partial \Gamma_{ad}}\right)_{\varphi_E}$$

Man erkennt die Analogie zur Nernst respektive Faraday Gleichung, wobei γ im Gegensatz zu z nicht ganzzahlig ist, stattdessen gilt $0 < \gamma < z$.^[102]

Die Elektrosorptionswertigkeit γ beschreibt zum einen die Potentialabhängigkeit des Elektrosorptionsgleichgewichts und zum anderen den Ladungsfluss bei Änderung der Oberflächenkonzentration des Fremdstoffs. Vergewenwärtigt man sich noch einmal die unterschiedlichen Beiträge zu γ , so erkennt man, dass der Ladungsfluss nicht ausschließlich durch den partiellen Ladungsübergang $\lambda(1 - g)$ induziert wird, sondern auch die rein elektrostatische Adsorption von Ionen über gz , die Adsorption, Verdrängung oder Umorganisation von Dipolmolekülen über κ_{ad} und κ_w sowie die Änderung der Doppelschichtkapazität $\partial C_D / \partial \Gamma_{ad}$ einen Stromfluss in der Elektrode generiert. In Abwesenheit faradayscher Prozesse mit vollständigem Ladungsdurchtritt handelt es sich dabei um einen rein kapazitiven Stromfluss.

Aus der Gleichung $\gamma F = -\left(\frac{\partial \rho_E}{\partial \Gamma_{ad}}\right)_{\varphi_E}$ lässt sich ableiten, eine Änderung der

Oberflächenkonzentration des spezifisch adsorbierten Fremdstoffs Γ_{ad} bei konstantem Potential φ_E wird kompensiert durch eine Änderung der Elektrodenladung ρ_E .

Eine Adsorptionsrate $v_{ad} = \frac{\partial \Gamma_{ad}}{\partial t}$ resultiert daher in einer Elektrosorptionsstromdichte

$$I_{pot} = \frac{\partial \rho_E}{\partial t} = \left(\frac{\partial \rho_E}{\partial \Gamma_{ad}}\right)_{\varphi_E} \left(\frac{\partial \Gamma_{ad}}{\partial t}\right)_{\varphi_E} = -\gamma F v_{ad} \quad [103]$$

Wird das Potential zeitlich variiert, muss die Gleichung durch einen Term für die Aufladung der Doppelschichtkapazität ergänzt werden:^[104]

$$I_{gal} = \frac{\partial \rho_E}{\partial t} = \left(\frac{\partial \rho_E}{\partial \Gamma_{ad}}\right)_{\varphi_E} \left(\frac{\partial \Gamma_{ad}}{\partial t}\right) + \left(\frac{\partial \rho_E}{\partial \varphi_E}\right)_{\Gamma_{ad}} \left(\frac{\partial \varphi_E}{\partial t}\right) = -\gamma F v_{ad} + C_D \frac{d\varphi_E}{dt}$$

Vor dem Hintergrund eines Elektrolytüberschusses wird die Doppelschichtkapazität C_D im Wesentlichen durch den Elektrolyt determiniert. Daher ist bei Potentialumkehr die Elektrosorptionsstromdichte des Fremdstoffs ($-\gamma F v_{ad}$) klein im Vergleich zu dem kapazitiven Ladestrom ($C_D \frac{d\varphi_E}{dt}$)

In Abwesenheit eines Elektrolytüberschusses muss auch bei potentiostatischer Prozessführung ($\frac{d\varphi_E}{dt} = 0$), der Beitrag der diffusen Doppelschicht ($C_d \frac{d\zeta}{dt}$) zur Stromdichte I_{pot} berücksichtigt werden.

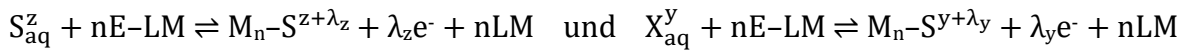
[101] Vetter [1972]

[102] Schultze [1973], Vetter [1974]

[103] Schultze [1973]

[104] Vetter [1972]

Bei der Elektrosorption einer Mischung bestehend aus zwei elektrosorptionsfähigen Fremdstoffen S und X lauten die relevanten Gleichungen:



Die Elektrokapillargleichung für diese Mischung kann mit den in der vorherigen Betrachtung eines einzelnen Fremdstoffs getroffenen vereinfachenden Annahmen eines Elektrolytüberschusses sowie konstanter chemischer Potentiale aller übrigen Komponenten außer S und X formuliert werden:

$$-d\sigma = \rho_E d\varphi_E + \Gamma_{s,ad} d\hat{\mu}_s + \Gamma_{x,ad} d\hat{\mu}_x$$

Unter Anwendung des Schwarzschen Satzes kann wiederum die gemischte Elektrosorptionswertigkeit des Fremdstoffs S in Anwesenheit des Fremdstoffs X entwickelt werden:

$$\gamma_{s,mix} F = \left(\frac{\partial \hat{\mu}_s}{\partial \varphi_E} \right)_{\Gamma_{s,ad}, \hat{\mu}_x} = - \left(\frac{\partial \rho_E}{\partial \Gamma_{s,ad}} \right)_{\varphi_E, \hat{\mu}_x}$$

$\hat{\mu}_x = \text{konstant}$ ist dabei nicht gleichbedeutend mit $\Gamma_x = \text{konstant}$, im Gegenteil, jede wechselseitige Beeinflussung der Fremdstoffe S und X, hat zur Folge, dass bei $\hat{\mu}_x = 0$ $d\Gamma_x \neq 0$ ist.

Die gemischte Elektrosorptionswertigkeit $\gamma_{s,mix}$ spiegelt somit die gleichzeitige Adsorption oder Desorption von S und X wider. Analog gilt für X:

$$\gamma_{x,mix} F = \left(\frac{\partial \hat{\mu}_x}{\partial \varphi_E} \right)_{\Gamma_{x,ad}, \hat{\mu}_s} = - \left(\frac{\partial \rho_E}{\partial \Gamma_{x,ad}} \right)_{\varphi_E, \hat{\mu}_s}$$

Der Grad der Kopplung lässt sich mittels eines Kombinationsfaktors ρ beschreiben:

$$\rho_x = \left(\frac{\partial \Gamma_{x,ad}}{\partial \Gamma_{s,ad}} \right)_{\varphi_E, \hat{\mu}_x} = \left(\frac{\partial \hat{\mu}_s}{\partial \hat{\mu}_x} \right)_{\varphi_E, \Gamma_{s,ad}}$$

ρ ist positiv im Falle einer Co-Adsorption und negativ im Falle kompetitiver Adsorption.

Unter Zuhilfenahme dieses Kopplungsfaktors kann die gemischte Elektrosorptionswertigkeit entflochten und in die Beiträge der Einzel-Elektrosorptionswertigkeiten aufgeteilt werden.

Hierzu wird zunächst anstelle der obigen Elektrokapillargleichung mit der Freien Oberflächenenergie $\sigma = f(\varphi_E, \hat{\mu}_s, \hat{\mu}_x)$ eine Funktion der Form:

$$\sigma^* = f(\varphi_E, \mu_s, \Gamma_{x,ad}) \quad \text{mit} \quad \sigma^* = \sigma + \Gamma_{x,ad} \mu_x \quad \text{definiert.}$$

Das total Differential dieser Funktion σ^* liefert:

$$-d\sigma_x^* = \rho_E d\varphi_E + \Gamma_{s,ad} d\hat{\mu}_s - \hat{\mu}_x d\Gamma_{x,ad}$$

Daraus lässt sich die Einzel-Elektrosorptionswertigkeit γ_s des Fremdstoffs S auf bekannte Weise ableiten:

$$\gamma_s F = \left(\frac{\partial \hat{\mu}_s}{\partial \varphi_E} \right)_{\Gamma_{s,ad}, \Gamma_{x,ad}} = - \left(\frac{\partial \rho_E}{\partial \Gamma_{s,ad}} \right)_{\varphi_E, \Gamma_{x,ad}}$$

Man erkennt, die partiellen Ableitungen sind entgegen der gemischten Elektrosorptionswertigkeit nicht bei $\hat{\mu}_x = \text{konstant}$, sondern bei $\Gamma_{x,ad} = \text{konstant}$ definiert. Analog erhält man für γ_x :

$$\gamma_x F = \left(\frac{\partial \hat{\mu}_x}{\partial \varphi_E} \right)_{\Gamma_{x,ad}, \Gamma_{s,ad}} = - \left(\frac{\partial \rho_E}{\partial \Gamma_{x,ad}} \right)_{\varphi_E, \Gamma_{s,ad}}$$

Somit kann die gemischte Elektrosorptionswertigkeit ausgedrückt werden mit $\gamma_s, \gamma_x, \rho_x$:

$$\gamma_{s,mix} = \gamma_s + \rho_x \gamma_x$$

2.3.3. Kapazitive Deionisation (CDI)

Bei der kapazitiven Deionisation (CDI) handelt es sich um einen zyklischen Prozess zur Entfernung von Fremdstoffen/-Ionen aus zumeist wässrigen Lösungen mittels (poröser) Elektroden. Triebkraft ist dabei eine (von außen aufgeprägte) Potentialdifferenz $\Delta\varphi$ zwischen Elektrodenoberfläche und Innerem der Lösung.

Während des Ladevorgangs werden die Fremdstoffe temporär durch attraktive Wechselwirkungen in der elektrochemischen Doppelschicht an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Lösung gespeichert, es resultiert eine abgereicherte Lösung. Während des Entladevorgangs werden die Fremdstoffe von der Elektrode freigesetzt und ein aufkonzentrierter Abwasserstrom entsteht^[106] (Abbildung 11).

Bei anodisch polarisierter, d.h. positiv aufgeladener Elektrode adsorbieren bevorzugt negativ geladene Anionen, während positiv geladene Kationen von der Elektrodenoberfläche abgestoßen werden. Umgekehrt werden Kationen von einer kathodisch, d.h. negativ aufgeladene Elektrode angezogen, während Anionen abgestoßen werden. Neutralteilchen adsorbieren bevorzugt in einem Potentialbereich um den Nullladungspunkt der Elektrode (point of zero charge, PZC) (Abbildung 12).

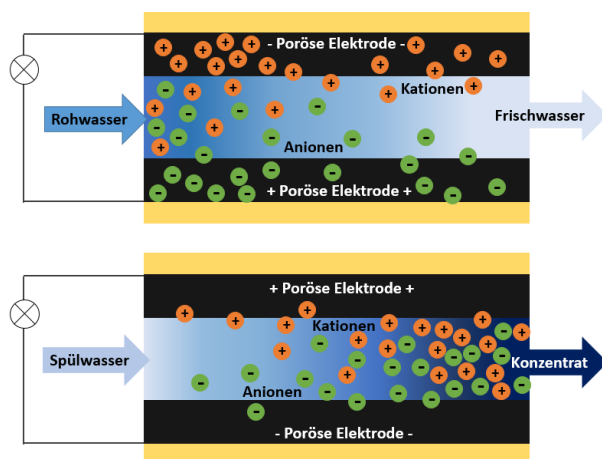


Abbildung 11: Schematische Darstellung eines CDI Prozesses mit Lade- sowie Entladehalbzyklus, adaptiert von Porada

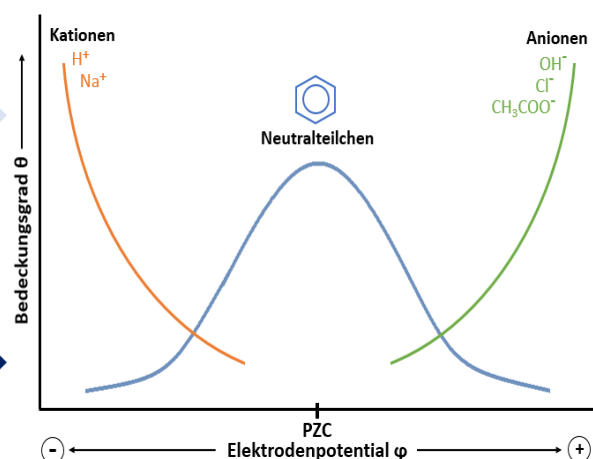


Abbildung 12: Potentialabhängigkeit des Elektrodenbedeckungsgrades θ von geladenen sowie neutralen Fremdstoffen

Die temporäre Speicherung von Fremdstoffen in einer elektrochemischen Doppelschicht kann mittels des vorgestellten Stern-Grahame Modells beschrieben werden. Die bereits bekannte Poisson-Boltzmann Gleichung nimmt für einen aus nur zwei Komponenten bestehenden, z,z-wertigen, symmetrischen Elektrolyt folgende vereinfachte Form an:

$$\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} = \frac{2zFc}{\varepsilon} \sinh\left(\frac{z_i F \varphi_d}{RT}\right)$$

Unter Zuhilfenahme der Identität $\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{d\varphi} \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2$ folgt:

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = \frac{4RTc}{\varepsilon} \cosh\left(\frac{z_i F \varphi_d}{RT}\right)$$

Mit $\frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} = -\frac{\rho^*}{\varepsilon}$ und $\rho^* = \int \rho(x) dx$,

lässt sich die Oberflächenladungsdichte einer Pore mit Abstand a zwischen beiden Porenwänden unter Berücksichtigung der Randbedingungen

2. Theoretische Grundlagen – Elektrosorption

- der Ursprung des Koordinatensystems bezogen auf die x-Achse liegt in der Mitte zwischen beiden Porenwänden → beide Wände haben somit die Position $\pm \frac{a}{2}$
- das Potential bei $x = \pm \frac{a}{2}$ beträgt $\varphi_e \triangleq$ Oberflächenpotential der Elektrode
- das Potential bei $x = \pm \frac{a-d}{2}$ beträgt $\varphi_d \triangleq$ Potential der diffusen Schicht (mit $\frac{1}{2} d =$ Radius eines hydratisierten Ions)
- das Potential bei $x = 0$ beträgt $\varphi_m \triangleq$ Mittelschichtpotential

berechnen:[107]

$$\rho^* = \sqrt{4\varepsilon RTI} \left[\cosh\left(\frac{z_i F \varphi_d}{RT}\right) - \cosh\left(\frac{z_i F \varphi_m}{RT}\right) \right]^{1/2}$$

Die Bestimmung der Oberflächenladungsdichte nach dem Stern-Grahame Modell ist valide für hinreichend große Abstände a zwischen den Porenwänden, wie in Makroporen und Mesoporen der Fall.

In Mikroporen insbesondere Ultramikroporen ist die Debye Länge λ_D der diffusen Doppelschicht in moderat konzentrierten Lösungen ($c \leq 0,1$ M) größer als der Porendurchmesser, was zu stark überlappenden Potentialen der beiden gegenüber liegenden Wänden führt. Eine Analyse der obigen Formel zeigt, die Oberflächenladungsdichte nimmt mit kleiner werdendem Wandabstand a der Poren und daraus resultierend stärkerer Überlappung der beiden elektrolytischen Doppelschichten aufgrund eines anwachsenden Mittelschichtpotentials ab. Bei einem spezifischen von der Konzentration des Elektrolyts und dem angelegten Potential abhängigen Abstand a_m wird der Wert der eckigen Klammer Null, wodurch die Oberflächenladungsdichte ebenfalls auf null absinkt und korrespondierend dazu aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung auch die Ladungsdichte in der diffusen Doppelschicht. In Konsequenz würden Poren unterhalb des sogenannten Ausschlussdurchmessers a_m nicht zur Entsalzung beitragen, was im Widerspruch zu experimentellen Befunden zahlreicher Autoren steht.

Abbildung 13 veranschaulicht die Konsequenz überlappender Wandpotentiale in einer Mikropore noch einmal graphisch und illustriert als Alternative die Mikroporenfüllung nach dem im Anschluss erläuterten modifizierten Donnan Modell.

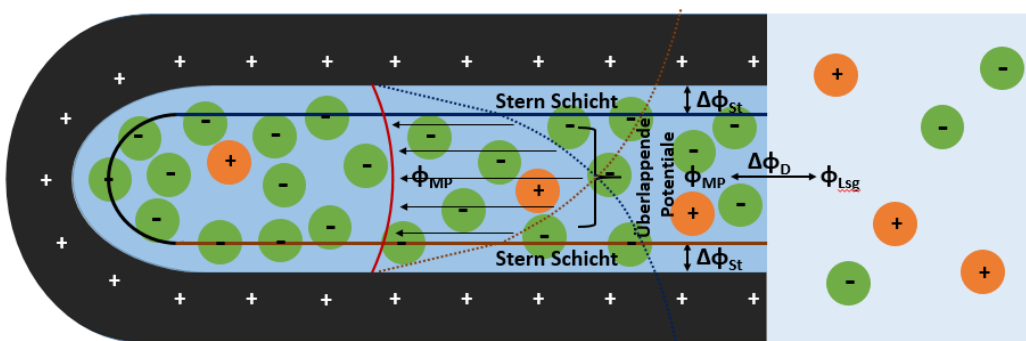


Abbildung 13: Schematische Darstellung einer Mikropore mit überlappenden Doppelschichtpotentialen und Potentialdifferenz zwischen Poreinnerem und umgebender Lösung (Donnan Potential $\Delta\varphi_D$)

Zur mathematischen Beschreibung des Sonderfalls der Porenfüllung in (Ultra-) Mikroporen, der nicht durch das Stern-Grahame Modell charakterisiert werden kann, greift man daher auf ein modifiziertes Donnan Modell zurück, in dem das Potential im Inneren der (Ultra-)Mikropore φ_{MP} als konstant angenommen und ein Potentialsprung

$\Delta\varphi_D$ zwischen φ_{MP} und der umgebenden Lösung φ_L definiert wird.

Im Rahmen des Donnan Ansatzes ist eine genaue Kenntnis der komplexen Porengeometrie somit nicht relevant, an ihre Stelle rückt die analytisch leicht bestimmbar Größe des (Mikro-) Porenvolumens.^[108]

Um experimentelle Daten hinreichend genau abbilden zu können, ist es notwendig zusätzlich eine ladungsfreie Stern Schicht zu implementieren, welche einen Potentialabfall zwischen Elektrodenoberfläche und den ionischen Ladungsträgern des Elektrolyts innerhalb der Pore repräsentiert. Die Gesamt-Potentialdifferenz zwischen Elektrodenmatrix φ_E und der die Pore umgebenden Lösung φ_L wird somit determiniert durch den Potentialabfall über die Stern Schicht $\Delta\varphi_S$ sowie dem Donnan Potential $\Delta\varphi_D$ zwischen Poreninnerem und umgebender Lösung.

$$\Delta\varphi = \varphi_E - \varphi_L = \Delta\varphi_S + \Delta\varphi_D$$

Für die Zellspannung VZ gilt:

$$VZ = |\Delta\varphi_S + \Delta\varphi_D|_{Kathode} + |\Delta\varphi_S + \Delta\varphi_D|_{Anode}$$

Im Falle symmetrischer Elektroden (gleiche Masse, Komposition und Oberflächenchemie) kann das Zell Potential als gleichmäßig zwischen Kathode und Anode aufgeteilt angenommen werden, so dass $VZ = 2 |\Delta\varphi_S + \Delta\varphi_D|$ resultiert.^[109]

Die elektronische Ladungsdichte ρ_{el} der Kohlenstoffoberfläche kann mit dem Ladungsabfall über die starre Doppelschicht/Stern Schicht $\Delta\varphi_S$ assoziiert werden:

$$\rho_{el} = \Delta\varphi_S C_{S,Vol}$$

$C_{S,Vol}$ = Volumetrische Kapazität der starren Doppelschicht/Stern Schicht

$$C_{S,Vol} = C_{S,Vol,0} + \alpha \rho_{ion}^2$$

Der 2. Term der rechten Seite trägt dabei der empirischen Beobachtung Rechnung, dass die Kapazität mit zunehmender Ladungsdichte aufgrund einer Kompression der starren Doppelschicht/Stern Schicht und/oder spezifischer Adsorption leicht ansteigt.^[110]

Das elektrochemische Potential $\hat{\mu}_i$ eines Ions i in einer Mikropore (Subskript „mi“) ist unter Verwendung des Donnan Potentials gegeben durch:

$$\hat{\mu}_{i,mi} = \mu_{i,0} + RT \ln c_{i,mi} + z_i F \Delta\varphi_D$$

Im elektrochemischen Gleichgewicht ist das Potential des Ions i zwischen dem Inneren der Mikropore und der umgebenden Lösung/Makropore (Subskript „L“) ausgeglichen:

$$RT \ln c_{i,mi} + z_i F \Delta\varphi_D = RT \ln c_{i,L}$$

Für die Stoffmengenkonzentration des Ions i in der Mikropore erhält man in Abhängigkeit von der Konzentration des Ions i in der umgebenden Lösung und des Donnan Potentials eine Boltzmann Verteilung:

$$c_{i,mi} = c_{i,L} \cdot \exp\left(\frac{-z_i F \Delta\varphi_D}{RT}\right)$$

Für die weitere Betrachtung ist es dabei zweckmäßig, das dimensionslose Donnan Potential $\Delta\varphi_D^*$ zu implementieren, welches sich durch Multiplikation mit der thermischen

[108] Biesheuvel [2011, 2012, 2014], Porada [2012]

[109] Porada [2012], Zhao [2012]

[110] Kim [2015], Porada [2012], Zhao [2012]

Spannung $V_T = \frac{RT}{F}$ in das dimensionale Potentiale mit der Einheit Volt überführen lässt:

$$\Delta\varphi_{D^*} \cdot V_T = \Delta\varphi_D$$

Somit nimmt obige Gleichung folgende Form an:

$$c_{i,mi} = c_{i,L} \cdot \exp(-z_i \Delta\varphi_{D^*})$$

Zur korrekten mathematischen Beschreibung experimenteller Befunde ist es notwendig einen zusätzlichen Term $\mu_{att,i}^*$, welcher die Kraft beschreibt, die eine Mikropore auf das Ion i ausübt, einzuführen. $\mu_{att,i}^*$ stellt dabei analog zu $\Delta\varphi_{D^*}$ die dimensionslose Größe dar, die durch Multiplikation mit $k_B T$ in ihre dimensionale Form umgewandelt werden kann.

$$c_{i,mi} = c_{i,L} \cdot \exp(-z_i \Delta\varphi_{D^*} + \mu_{att,i}^*)$$

Im einfachsten Fall wird μ_{att}^* als konstant mit einem Wert zwischen $2k_B T$ und $3k_B T$ angenommen.^[111]

Biesheuvel und Kim^[112] postulieren eine elektrostatische Bildkraft (image force) zwischen den einzelnen Ionen in der Mikropore und der Kohlenstoffmatrix und in diesem Zusammenhang eine inverse Proportionalität zwischen μ_{att} und der Ionenkonzentration in der Mikropore mit: $\mu_{att} = \frac{E}{c_{ions,mi}}$ und $E = z^2 k_B^2 T^2 \lambda_B \lambda_P^{-4}$

$\lambda_B = \text{Bjerrum Länge}$; $\lambda_P = \text{Porengröße}$

Biesheuvel ergänzt μ_{att} um einen zusätzlich Volumeneffekt in Abhängigkeit des hydratisierten Ionenradius innerhalb und außerhalb der Pore μ_{ex} auf Basis einer erweiterten Carnahan-Starling Gleichung.

Auf den gleichen Volumen-Excess-Term μ_{ex} rekurriert auch Suss^[113], ohne die Ergänzung μ_{att} zu berücksichtigen.

Gamaethiralalage^[114] unterscheidet zwischen einem Volumen basierten Beitrag μ_{ex} sowie einem affinitätsbegründeten Anteil μ_{aff} und leitet daraus eine Verteilungsfunktion φ_i ab, wobei $0 < \varphi_i < 1$ eine Abstoßung des Ions i aus der Mikropore und $\varphi_i > 1$ eine Anziehung des Ions i in die Mikropore bewirkt.

Für einen monovalenten Elektrolyt ($z = \pm 1$) bemisst sich die Ionenkonzentration c_{mi} in einer Mikropore unter Annahme, dass $\mu_{att,Kation}^* = \mu_{att,Anion}^* = \mu_{att}^*$ zu:

$$\begin{aligned} c_{ion,mi} &= c_{kation,mi} + c_{anion,mi} = c_L \exp(-\Delta\varphi_{D^*} + \mu_{att}^*) + c_L \exp(\Delta\varphi_{D^*} + \mu_{att}^*) \\ &= c_L \exp(\mu_{att}^*) [\exp(-\Delta\varphi_{D^*}) + \exp(\Delta\varphi_{D^*})] \end{aligned}$$

Mit $\frac{e^x + e^{-x}}{2} = \cosh(x)$ folgt:

$$c_{ion,mi} = 2 c_L \exp(\mu_{att}^*) \cosh(\Delta\varphi_{D^*})$$

Die Gesamtadsorption Γ_Z einer Zelle mit der Einheit Gramm bestehend aus Kathode und Anode lässt sich aus der Massenkonzentration der Ionen in den Mikroporen nach dem Ladehalbzzyklus (Superskript „LHZ“) abzüglich der nach dem Entladehalbzzyklus (Superskript „EHZ“) in den Poren verbleibenden Massenkonzentration multipliziert mit dem Gesamt-Mikroporenvolumen V_{mi} ermitteln.

$$\Gamma_Z = \Gamma_{Kat} + \Gamma_{An} = M_{Kat} V_{mi} (c_{Kat,mi}^{LHZ} - c_{Kat,mi}^{EHZ}) + M_{An} V_{mi} (c_{An,mi}^{LHZ} - c_{An,mi}^{EHZ})$$

[111] Biesheuvel [2011], Porada [2012]

[112] Biesheuvel [2014], Kim [2015]

[113] Suss [2017]

[114] Gamaethiralalage [2021]

Aus der Verwendung symmetrischer Elektroden mit: $\Gamma_{\text{Kat}} = \Gamma_{\text{An}}$ sowie $M_{\text{Kat}} + M_{\text{An}} = M_{\text{Ion}}$,
 $c_{\text{Kat},\text{mi}}^{\text{LHZ}} + c_{\text{An},\text{mi}}^{\text{LHZ}} = c_{\text{Ion},\text{mi}}^{\text{LHZ}}$ und $c_{\text{Kat},\text{mi}}^{\text{EHZ}} + c_{\text{An},\text{mi}}^{\text{EHZ}} = c_{\text{Ion},\text{mi}}^{\text{EHZ}}$ folgt:
 $\Gamma_Z = M_{\text{Ion}} V_{\text{mi}} (c_{\text{Ion},\text{mi}}^{\text{LHZ}} - c_{\text{Ion},\text{mi}}^{\text{EHZ}})$

Die ionische Ladungsdichte einer Mikropore ρ_{ion} berechnet sich wie bereits in der Betrachtung der elektrolytischen Doppelschicht ausgeführt aus der Ionendichte $N_{i,V} = c_i N_A$ multipliziert mit der Ionenladung $z_i e$:

$$\rho_{\text{ion}} = F \sum_i z_i c_{i,\text{mi}}$$

daraus resultiert:

$$\rho_{\text{ion}} = F \sum_i z_i c_i \exp(-z_i \varphi_{D^*} + \mu_{\text{att},i}^*)$$

Für die Lösung außerhalb der Mikropore wird hingegen Ladungsneutralität unterstellt:

$$\sum_i z_i c_{i,L} = 0$$

Im Falle eines monovalenten Elektrolyts mit $z = \pm 1$ sowie der Annahme eines für Kationen und Anionen identischen Attraktivitätsterms μ_{att}^* folgt:

$$\rho_{\text{ion,Kat,mi}} = c_{\text{kation,mi}} - c_{\text{anion,mi}} = F c_L \exp(-\Delta\varphi_{D^*} + \mu_{\text{att}}^*) - F c_L \exp(\Delta\varphi_{D^*} + \mu_{\text{att}}^*) = F c_L \exp(\mu_{\text{att}}^*) [\exp(-\Delta\varphi_{D^*}) - \exp(\Delta\varphi_{D^*})]$$

Mit $\frac{e^{-x} - e^x}{2} = -\frac{(e^x - e^{-x})}{2} = -\sinh(x)$ folgt:

$$\rho_{\text{ion,Kat,mi}} = -2F c_L \exp(\mu_{\text{att}}^*) \sinh(\Delta\varphi_{D^*})$$

Analog erhält man für die Anode:

$$\rho_{\text{ion,An,mi}} = c_{\text{anion,mi}} - c_{\text{kation,mi}} = +2F c_L \exp(\mu_{\text{att}}^*) \sinh(\Delta\varphi_{D^*})$$

Im elektrochemischen Gleichgewicht wird die ionische Ladungsdichte innerhalb einer Mikropore ρ_{ion} durch die elektronische Ladungsdichte der Kohlenstoffmatrix ρ_{el} kompensiert, es gilt:^[115]

$$\rho_{\text{el}} + \rho_{\text{ion}} = 0$$

Die während eines Zyklus zwischen zwei symmetrischen Elektroden geflossene Ladung Q lässt sich aus der Mikroporenladungsdichte am Ende des Ladehalbzzyklus abzüglich der Ladungsdichte nach dem Entladehalbzzyklus multipliziert mit dem Mikroporenvolumen berechnen:

$$Q = F V_{\text{mi}} |\rho_{\text{mi}}^{\text{LHZ}} - \rho_{\text{mi}}^{\text{EHZ}}|$$

Ein entscheidendes Kriterium zur Bewertung eines Deionisationsprozesses ist die dimensionslose Ladungseffizienz Λ , definiert als Verhältnis zwischen adsorbierter/desorbierter Masse an Fremdstoff Γ und geflossener Ladung Q .^[116]

$$\Lambda = \frac{F \Gamma_Z}{M Q}$$

Unter der Annahme, dass c_L vor und nach dem Lade-/Entladehalbzzyklus gleich ist sowie einer in herkömmlichen CDI Anwendungen mit nicht funktionalisierten, symmetrischen Elektroden üblichen Entladespannung von 0 V $\rightarrow \rho_{\text{mi}}^{\text{EHZ}} = 0$ und $\Delta\varphi_{D^*}^{\text{EHZ}} = 0$, folgt:

$$\Lambda = \frac{c_{\text{Ion,mi}}^{\text{LHZ}} - c_{\text{Ion,mi}}^{\text{EHZ}}}{|\rho_{\text{mi}}^{\text{LHZ}}|} = \frac{-\exp(\mu_{\text{att}}^{\text{LHZ}}) \cosh(\Delta\varphi_{D^*}^{\text{LHZ}}) + \exp(\mu_{\text{att}}^{\text{EHZ}})}{-\exp(\mu_{\text{att}}^{\text{LHZ}}) \sinh(\Delta\varphi_{D^*}^{\text{LHZ}})}$$

$$\text{Mit } \frac{-e^x \cosh(z) + e^y}{-e^x \sinh(z)} = \frac{-e^x \cosh(z)}{-e^x \sinh(z)} + \frac{e^y}{-e^x \sinh(z)} = \frac{\cosh(z)}{\sinh(z)} + \frac{(e^y)(-e^{-x})}{\sinh(z)} = \frac{\cosh(z)}{\sinh(z)} - \frac{(e^{y-x})}{\sinh(z)} =$$

2. Theoretische Grundlagen – Elektrosorption

$\frac{\cosh(z) - (e^{y-x})}{\sinh(z)}$ erhält man:

$$\Lambda = \frac{\cosh(\Delta\varphi_{D^*}^{\text{LHZ}}) - \exp(\mu_{\text{att}^*}^{\text{EHZ}} - \mu_{\text{att}^*}^{\text{LHZ}})}{\sinh(|\Delta\varphi_{D^*}^{\text{LHZ}}|)}$$

Die vereinfachende Annahme $\mu_{\text{att}} = \text{konstant}$ ergäbe als Ergebnis:

$$\Lambda = \frac{\cosh(\Delta\varphi_{D^*}^{\text{LHZ}}) - 1}{\sinh(|\Delta\varphi_{D^*}^{\text{LHZ}}|)} = \tanh\left(\frac{\Delta\varphi_{D^*}}{2}\right)$$

Bei kleinen angelegten Potentialen und daraus resultierend geringer Oberflächenladung der Kohlenstoffmatrix beträgt das Verhältnis aus Gegenionen Adsorption und Co-Ionen Abstoßung an beiden Elektroden annähernd 1, man spricht daher von einem Ionenaustausch,^[117] wobei die Gesamtionendichte der Lösung erhalten bleibt. Es findet keine netto Entsalzung statt, die Ladungseffizienz Λ geht dementsprechend gegen null.

Bei höheren Potentialen steigt die Ladungseffizienz proportional zur Oberflächenladung an, bei sehr hohen Potentialen wird die Oberflächenladung nahezu ausschließlich durch die Adsorption von Gegenionen kompensiert, die Ladungseffizienz erreicht einen theoretischen Wert nahe 1.^[118]

Tatsächlich steigt zwar die Masse des adsorbierten Fremdstoffs bei sehr hohen Potentialen an, doch ist der Zusammenhang mit der dabei geflossenen Ladung aufgrund des Einsetzens faradayscher Reaktionen nicht mehr linear. Ein Teil der geflossenen Ladung wird für unerwünschte faradaysche Nebenreaktionen verbraucht und steht nicht für die kapazitive Speicherung von Fremdstoffionen zur Verfügung, die Kurve der geflossenen Ladung Q steigt somit schneller an als die der adsorbierten Menge an Fremdstoff Γ , als Konsequenz sinkt die Ladungseffizienz.

Es ist für praktische Anwendungen daher zweckmäßig das angelegte Potential so hoch wie möglich und so niedrig wie nötig zu wählen, um unerwünschte, die Ladungseffizienz negativ beeinflussende, faradaysche Reaktionen zu vermeiden.^[119]

Experimentell lässt sich die Ladungseffizienz aus den Salzkonzentrationen zu Beginn c_A sowie am Ende c_E des jeweiligen Halbzyklus, dem Volumen der zu entsalzenden Lösung V der Molmasse des Fremdstoffs M und dem während des Prozesses geflossenen Strom i bestimmen über:^[120]

$$\Lambda = \frac{1}{2} (\Lambda_{\text{LHZ}} + \Lambda_{\text{EHZ}}) \text{ mit } \Lambda_{\text{LHZ,EHZ}} = \frac{F[(c_A - c_E)V]}{M \int i dt}$$

c_A = Ionenkonzentration zu Beginn des Lade-/Entladehalbzyklus

c_E = Ionenkonzentration am Ende des Lade-/Entladehalbzyklus

V = Volumen der zu entsalzenden Lösung

Als weitere Besonderheit können bedingt durch die Eigenschaften des Ausgangsmaterials, den Aktivierungsprozess oder Oxidation des Kohlenstoffgerüsts während der repetitiven Lade-/Entladezyklen funktionelle Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche der Aktivkohle präsent sein respektive entstehen, die in Abhängigkeit des pH-Werts der Umgebung positive oder negative Ladungen tragen. Dieser Umstand verschiebt

[117] Wu [2012]

[118] Biesheuvel [2014]

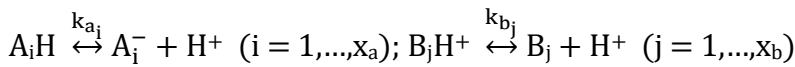
[119] Kim [2015], Mubita [2019]

[120] Avraham [2010], Duan [2015], Han [2014], Huang [2012], Kang [2014], Lu [2017], Wu [2015], Zhao [2012, 2013]

das Nullladungspotential der Elektrode und wirkt sich additiv oder subtraktiv auf die ionische Ladungsdichte beziehungsweise die Ionenkonzentration in der Mikropore aus. Obige Gleichung für das elektrochemische Gleichgewicht muss daher ergänzt werden um den Beitrag einer chemischen Ladungsdichte der funktionellen Sauerstoffgruppen:[121]

$$\rho_{el} + \rho_{ion} + \rho_{chem} = 0$$

Zur Bestimmung der chemischen Ladungsdichte assoziiert Hemmatifar^[122] die sauren Oberflächengruppen mit negativen Oberflächenladungen, die basischen Gruppen mit positiven Ladungen. Die Ladungsdichte ist dabei eine Funktion der Ionenstärke sowie des pH-Werts in der Mikropore und damit des Dissoziationsgrades der funktionellen Gruppen. Es werden Gleichungen in Anlehnung an das bekannte Massenwirkungsgesetz für die Dissoziation von Säuren respektive Basen formuliert:



x_a = Anzahl saurer Oberflächengruppen des Typs A_i

x_b = Anzahl basischer Oberflächengruppen des Typs B_j

$$k_{a_i} = \frac{c(A_i^-)c(H^+)}{c(A_iH)}; \quad k_{b_j} = \frac{c(B_j)c(H^+)}{c(B_jH^+)}; \quad k_a + k_b = k_w$$

c_{A_iH} , $c_{A_i^-}$, $c_{B_jH^+}$, c_{B_j} , c_{H^+} sind definitionsgemäß die durchschnittlichen Mengen der neutralen sowie geladenen Form einer sauren i oder basischen Gruppe j , respektive Protonen in Mol pro Mikroporenvolumen (V_{MP}).

Die Gesamtkonzentration einer sauren (c_{A_i0}) respektive basischen (c_{B_j0}) Funktionalität ist gegeben durch:

$$c_{A_i0} = c_{A_iH} + c_{A_i^-}; \quad c_{B_j0} = c_{B_jH^+} + c_{B_j}$$

Die chemische Ladungsdichte der Kohlenstoffoberfläche schreibt sich demnach in Coulomb pro Mikroporenvolumen:

$$\rho_{chem} = \sum_i \rho_{A_i^-} + \sum_j \rho_{B_jH^+} = -F \sum_i c_{A_i0} \left(1 + \frac{c_{H^+}}{k_{a_i}}\right)^{-1} + F \sum_j c_{B_j0} \left(1 + \frac{k_{b_j}}{c_{H^+}}\right)^{-1}$$

$\rho_{A_i^-} = -F c_{A_i^-}$; $\rho_{B_jH^+} = F c_{B_jH^+}$ sind dabei die Oberflächenladungen assoziiert mit der i -ten sauren respektive j -ten basischen Gruppe.

Die Protonenkonzentration in den Mikroporen kann dann unter Verwendung eines Donnan Ansatzes in das Verhältnis zur Protonenkonzentration in der umgebenden Lösung gesetzt werden. Unter Annahme eines Makro-Mikroporen Gleichgewichts lässt sich eine Boltzmann Verteilung in folgender Form formulieren:

$$c_{H^+,mi} = c_{H^+,L} \exp(-z_i \Delta \varphi_{D^*})$$

$c_{H^+,mi}$ = H^+ Konzentration in den Mikroporen

$c_{H^+,L}$ = H^+ Konzentration in den Makroporen/Lösung

$$pH_{mi} = pH_L + \frac{z_i \Delta \varphi_{D^*}}{\ln(10)}$$

Man erkennt, nur unter der Voraussetzung $\Delta \varphi_{D^*} = 0$ sind Mikroporen und Lösungs-pH identisch, was näherungsweise bei sehr hohen Ionenstärken respektive sehr niedrigen oder hohen pH-Werten erfüllt ist.

3. Material, Methoden und Experimente

3.1. Adsorber

3.1.1. Aktivkohlemuster

Eine Liste der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Aktivkohlemuster inklusive der Herstellerangaben bezüglich BET Oberfläche, Iodzahl, Schüttdichte, pH-Wert, Aktivierung, Porosität und Ausgangsmaterial findet sich in Tabelle 1.

Tabelle 1: Aktivkohlemuster

Hersteller & Muster	BET [m ² /g]	Iodzahl [m ² /g]	Schüttdichte [kg/m ³]	pH	Aktivierung	Porosität	Rohstoff
Cabot Norit CNR115	1400		350	5-8	HNO ₃	offen	Olivenkerne
Cabot Norit PK 1-3M	875	> 800	230	basisch	Dampf	offen	Holz
Cabot Norit Row0.8	1300	1200	400	basisch			Holz
Chemviron F300	950	> 900	460		Dampf	offen	Steinkohle
DC* Alcarbon 12,6			450-600		Dampf	mikro	
DC* Epibon A	1250	> 1100	330	8-11	Dampf	offen	Braunkohle
DC* Hydriffin CC	1150	1050	470-520	5-8	Dampf	mikro	Kokosnuss
DC* Hydriffin 30N	950	1000	440-490		Dampf	mikro	Steinkohle
Lanxess Lewatit AF5	1200		550-650			mikro	Polymer
Alfa Aesar Graphen	500						

*Donaucarbon

3.1.2. Thermische Modifikation der Aktivkohle

Zur Reduktion des Sauerstoffanteils auf der Aktivkohleoberfläche wurden zwei Muster (Hydriffin CC spezial und Epibon A) am MPI für Kohleforschung in Mühlheim/Ruhr in einem Carbolite HST 12/300 Drehrohr Ofen (Carbolite Gero, Deutschland) für 2 h bei 900 °C in einem Argonstrom von 150 ml/min ausgeheizt. Der Massenverlust beider Kohlen durch die Behandlung betrug zwischen 3 und 3,5 %. Die thermisch modifizierten Kohlen werden im Folgenden als Hydriffin mod und Epibon mod bezeichnet. Derart behandelte Kohlen weisen an den Rändern der Graphenschichten und Kanten der graphitischen Mikrokristalle viele reaktive Zentren auf und sind daher anfällig für Re-Oxidation.^[123]

3.1.3. Purechem Ecomite Elektroden

Bei den Ecomite Elektroden handelt es sich um ein kommerzielles Produkt des in Cheongju/Korea ansässigen Herstellers Purechem. In Kombination mit durch den gleichen Hersteller entwickelten und vertriebenen Zellen respektive Zell-Stacks finden sie Anwendung bei der Trinkwasseraufbereitung im häuslichen Umfeld, der Meerwasserentsalzung sowie der Reinigung industrieller und kommunaler Abwässer. Als Träger dient eine Graphitfolie. Die einseitig mit Aktivkohlepartikeln beschichteten Elektroden weisen eine Dicke von 400 µm auf, bei beidseitiger Beschichtung 600 µm. Die Partikel haben eine uneinheitliche Morphologie sowie eine Größe von maximal ca. 10 µm (siehe hierzu REM Aufnahmen in Kapitel 4.1.2.)

[123] Badosz [2006], Biniak [2001], Menéndez [1996]

3.1.4. Eigene Elektroden

Eigene Elektroden für Experimente zur kapazitiven Deionisation wurden mittels zweier alternativer Verfahren hergestellt.

Bei der ersten Variante wurde unter Verwendung eines IKA T25 Ultra Turrax (IKA Werke, Deutschland) ein Slurry aus 35 g bidestilliertem Wasser, 5 g Hydriffin CC spezial Aktivkohlepulver (siehe hierzu 3.4.2. Herstellung der Kohlenstoff-Pulver-Elektroden), 0,5 g C65 Leitruß (Imerys Graphite&Carbon, Schweiz), 0,5 g Carboxymethylcellulose (CMC) (Dow Wolff Cellulosics, Deutschland) sowie 3,33 g 15 % Lösungs-Styrol-Butadien-Kautschuk (SSBR) (Targray, Kanada) bereitet und über einen Pi-KEM MSK-AFA-L800 BH Beschichter (Pi-KEM, UK) auf eine 250 µm Graphitfolie (Reichert Chemietechnik, Deutschland) gestrichen. Der Leitruß reduziert den Widerstand einer Elektrode signifikant,^[124] die beiden organischen Bestandteile CMC sowie SSBR fungierten als Binder. Anschließend erfolgte die Trocknung der Elektrode bei 60 °C für 24 h. Eine auf diese Weise 1-fach beschichtete Elektrode wies eine Dicke von circa 350 µm auf, bei drei aufeinander folgenden Beschichtungszyklen wurde eine Dicke von circa 550 µm erreicht.

In einer zweiten Variante wurden 7,5 g Hydriffin CC spezial Aktivkohlepulver, 2,5 g C65 Leitruß und 2,5 g PTFE (3M/Dyneon, Deutschland) als Binder in einer IKA A10 Analysenmühle (IKA Werke, Deutschland) vermischt und mittels eines Vogt LaboWalz W80T Kalanders (Vogt Labormaschinen, Deutschland) auf ein 140 µm Nickelnetz (Haver & Boecker, Deutschland) gepresst. Die Dicke der fertigen Elektrode inklusive des Nickelnetzes erreichte circa 950 µm.

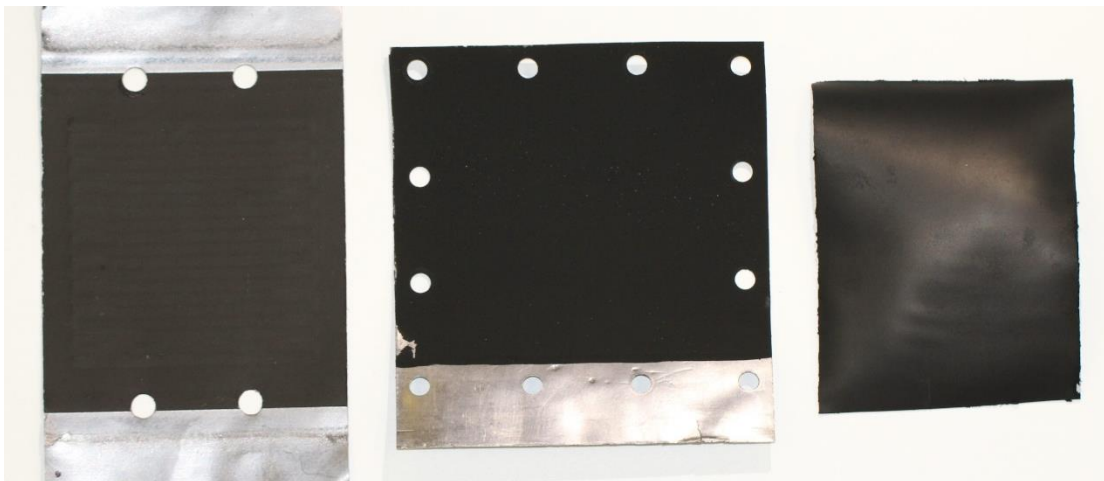


Abbildung 14: Purechem Ecomite Elektrode (links), eigene, beschichtete Elektrode (Mitte), eigene, kalandrierte Elektrode (rechts)

3.1.5. Magnetische Partikel

Die Herstellung der magnetischen Partikel auf Basis einer Hydriffin CC spezial Aktivkohle fand am Fraunhofer ISC Institut in Würzburg mittels eines sogenannten Vertropfungsverfahrens statt.

Hierfür wurde zunächst ein wässriger Slurry mit 2 % Feststoffanteil aus 56,4 % Aktivkohlepulver, 10,3 % Leitruß, 20,5 % Magnetit, 10,25 % Alginat und 2,56 % SSBR

bereitet. Der mit einem Speedmixer homogenisierte Slurry wurde filtriert, um möglicherweise vorhandene Partikel und Agglomerate $> 45 \mu\text{m}$ zu entfernen, anschließend mittels einer Vibrationsdüse vertropft und in einem Fällungsbad mit Calciumchlorid sowie TWEEN 80 gehärtet. Die dabei erzeugten Partikel wurden nach dem Waschen mit Wasser im Wirbelbett bei 70°C getrocknet und durch Sieben klassiert.

3.2. Analytik

3.2.1. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen erfolgten an einem Hitachi FlexSem1000 (Hitachi, Japan) mit einer Beschleunigungsspannung von 20 keV bei 70- bis 15000-facher Vergrößerung.

3.2.2. Zeta-Potential

An der Oberfläche eines Aktivkohlepartikels bildet sich in wässriger Lösung eine elektrolytische Doppelschicht, lösungsseitige Ladungsträger sind bestrebt die Oberflächenladung des Partikels zu kompensieren, so dass das Partikel nach außen hin neutral erscheint.

Die Doppelschicht setzt sich zusammen aus einem starren sowie einem diffusen Anteil (siehe hierzu detaillierte Erläuterungen im Kapitel die elektrolytische Doppelschicht). Innerhalb der diffusen Schicht fällt das Potential exponentiell ab, so dass die Ionen mit wachsendem Abstand von der Partikeloberfläche nur noch locker mit dem Partikel assoziiert sind.

Bewegt sich nun das Partikel durch die Flüssigkeit entsteht eine Gleit- oder Scherschicht. Innerhalb dieser Schicht können die Ionen der Bewegung des Partikels aufgrund stark attraktiver Wechselwirkungen folgen, außerhalb nicht. Das Partikel erscheint durch das Abstreifen eines Teils der diffusen Ionenhülle nach außen nicht mehr elektrisch neutral, es bildet sich ein Potential zwischen der Scherschicht des bewegten Partikels und der umgebenden Lösung, das Zeta-Potential.^[125]

Das Nernst Potential der Partikeloberfläche selbst ist einer Messung nicht zugänglich, das Zeta-Potential gibt jedoch einen Hinweis auf die Oberflächenladung der Aktivkohle. Es wird bestimmt über die Messung der elektrophoretischen Mobilität U_e der Partikel mittels Laser-Doppler-Anemometrie: $U_e = \frac{2\varepsilon\zeta f(ka)}{3\eta}$

Hierzu wurden 10 mg Aktivkohlepulver, mit einer Partikelgröße $< 40 \mu\text{m}$ in 10 ml destilliertem Wasser suspendiert. Die pH-Einstellung der Suspension erfolgte über die Zugabe einer geeigneten Menge an 0,01 M, 0,1 M respektive 1 M HCl beziehungsweise NaOH Lösung, anschließend wurde die Suspension für 24 h auf einer Certomat R Rüttelplatte (B.Braun Biotech, Deutschland) inkubiert. Nach der pH-Messung und einer anschließenden fünf minütigen Sedimentationsphase zur Absetzung größerer Partikel wurde eine Probe mittels einer Spritze aus dem Volumen bei halber Füllstandshöhe des Probengläschens entnommen und in einem Malvern Zetasizer Nano-ZS (Malvern Pananalytical, UK) analysiert.

3.2.3. Oberfläche, Porenverteilung, -Volumen sowie Gasadsorptionsisothermen

Die Bestimmung der inneren Oberfläche, die Porenverteilung sowie das Porenvolumen der verschiedenen Aktivkohlemuster erfolgte mittels eines Quantachrome Autosorb iQ (Quantachrome Instruments, USA). Hierzu wurden circa 25 mg Aktivkohle zunächst bei einer finalen Temperatur von 150 °C im Vakuum ausgegast, um adsorbierte, flüchtige Rückstände auf der Kohlenoberfläche, wie zum Beispiel Wasserdampf, zu entfernen. Nach dem Ausheizen wurde die Probe in einer evakuierten Kammer auf 77,35 K gekühlt. Als Analysegas diente Stickstoff, dessen relativer Druck in der Probenkammer innerhalb eines Zyklus zunächst kontinuierlich bis auf $p/p_0 = 1$ erhöht und anschließend wieder auf null reduziert wurde. Aus dem Relativdruck bei Monoschichtadsorption konnte die innere Oberfläche mittels der BET Methode respektive der DFT bestimmt, die Porengrößen aus dem jeweils korrespondierenden Porenfüllungsdruck berechnet werden.

3.2.4. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die XPS Messungen zur Bestimmung des Sauerstoffanteils der Aktivkohleoberflächen wurden am Karlsruher Institut für Technologie an einem Thermo Scientific K-alpha+ Spektrometer (Thermo Fisher, USA) durchgeführt.

Die Analyse der Proben fand unter Verwendung einer mikrofokussierten, monochromatisierten $AlK\alpha$ Röntgenquelle (Punktgröße 400 μm) mit einer Anregungsenergie von 1486,6 eV bei einer Durchgangsenergie von 50 eV statt. Die Anpassung der XPS Spektren erfolgte mittels eines oder mehrerer Voigt Profile (Bindungsenergieunsicherheit: $\pm 0,2$ eV), Scofield Empfindlichkeitsfaktoren wurden zur Quantifizierung angewandt. Alle Spektren beziehen sich auf den C1s-Peak (C-C, C-H) bei 285,0 eV Bindungsenergie. Um einen Probenabbau unter Bestrahlung auszuschließen, wurden Kohlenstoffspektren (C1s) zu Beginn sowie nach jeder Analyse aufgenommen.

3.2.5. Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Die Konzentrationsbestimmung der organischen Lösungsbestandteile (Ameisensäure, Essigsäure und Capronsäure) erfolgte in der Mehrzahl aller (elektro-)chemischen Experimente mittels HPLC (Shimadzu, Japan) bei Anregungswellenlängen von 204 respektive 212 nm. Als Trennsäulen dienten eine Kinetex F5, eine Kinetex Polar sowie eine Rezex ROA (Phenomenex, USA). Bei der Rezex ROA Säule fungierte stets 0,005 M H_2SO_4 mit einem Fluss von 0,6 ml/min als Laufmittel, während im Falle der beiden Kinetex Säulen das Laufmittel bei einem Fluss von 0,25 (Polar) respektive 0,3 ml/min (F5) die Matrix des jeweiligen Adsorptions-/Desorptionsexperiments abbildete.

3.2.6. pH-Messungen

Zur Bestimmung der pH-Werte der Aktivkohle wurde je 1 g der mit bidestilliertem Wasser Asche frei gewaschenen, bei 120 °C über 24 h getrockneten Kohle mit 20 ml bidestilliertem Wasser versetzt und für 24 h auf einer Certomat R Rüttelplatte inkubiert. Die pH-Messung erfolgte mittels eines pH-Meters (Xylem/WTW, Deutschland) TypMulti 3630 IDS mit der Sonde SenTix 940 nach Sedimentation der Aktivkohlepartikel in der überstehenden Lösung.

3.3. Adsorptionsisothermen und Kinetik

3.3.1. Adsorptionsisothermen

Die Bestimmung der Isothermen erfolgte mittels Schüttelversuchen.^[126]

Es wurden in einem 100 ml Schraubdeckelglas je 1,000 g Asche frei gewaschene, 24 h bei 120 °C getrocknete, granuliert Aktivkohle der Muster Hydriffin CC spezial, Hydriffin mod und Epibon A vorgelegt, mit 20,00 ml Lösung vereinigt und insgesamt 48 h auf einer Certomat R Rüttelplatte inkubiert. Nach 24 h fand eine Überprüfung des pH-Werts statt, um bei kleineren Abweichungen von dem geplanten Zielwert durch Zugabe von Säure oder Base nach justieren zu können.

Die 20,00 ml Lösung setzte sich zusammen aus einem Hintergrundelektrolyt (wahlweise 0,1 M NaCl, 0,1 M Na₂SO₄, 0,1 M NaH₂PO₄ oder 1 M NaCl), einer definierten Stoffmenge (25 mg/l – 10 g/l) Ameisensäure, Essigsäure, Capronsäure oder einer Mischung aus den genannten Carbonsäuren und einer geeigneten Menge an Säure oder Base zur pH-Einstellung. Neben 2 M NaOH wurden dabei in Abhängigkeit des jeweiligen Elektrolyts 2 M HCl, 1 M H₂SO₄ sowie konzentrierte Phosphorsäure verwandt.

Nach 48 stündiger Kontaktzeit wurde eine pH-Abweichung vom Zielwert sauer (pH ~ 3,1), schwach sauer (pH ~ 5,7) und basisch (pH ~ 10,8) von maximal +/- 0,05 Einheiten toleriert und anschließend eine Probe der überstehenden Lösung zur Analyse mittels HPLC entnommen. Aus der bekannten Ausgangskonzentration der Lösung sowie der gemessenen Gleichgewichtskonzentration c^0 des Adsorptivs in Lösung nach 48 h konnte die Beladung Γ des Adsorbens in mg/g berechnet werden. Die ermittelten Daten wurden in ein Γ/c – Diagramm übertragen. Es erfolgte dabei stets eine Doppel- in einigen Fällen eine 3-fach Bestimmung zur Kontrolle.

3.3.2. Adsorptionskinetik

Die experimentelle Untersuchung der Adsorptionskinetik erfolgte ebenfalls mittels Schüttelversuchen. Im Unterschied zur Bestimmung der Isothermen wurde dabei jedoch nicht nur die Gleichgewichtskonzentration, sondern die zeitliche Veränderung der Adsorptivkonzentration in Lösung nach einem vorab festgelegten Zeitplan von t_1 bis t_x bestimmt (Abbildung 15). Die zeitabhängige Beladung der Aktivkohle berechnete sich aus der Differenz zwischen Ausgangskonzentration c_0 und der Konzentration zum Zeitpunkt t , dem Volumen der Lösung sowie der Masse des eingesetzten Adsorbens zu:^[127]

$$q_t = \frac{V_L}{m_s} (c_0 - c_t)$$

Bei starker Adsorbens-Adsorptiv Wechselwirkung wie sie im Falle der Adsorption von Carbonsäuren an Aktivkohle zu erwarten ist, nimmt die Adsorptivkonzentration in Lösung zu Beginn rasch ab respektive es steigt die Beladung des Adsorbens schnell an und nähert sich mit fortschreitender Zeit asymptotisch einem Gleichgewichtszustand an, so dass es zweckmäßig ist, die Zeitabstände zwischen den einzelnen Konzentrationsmessungen zu Beginn des Experiments kurz zu wählen und die Intervalle im Verlauf des Experiments sukzessive zu verlängern.^[128]

[126] Berenguer [2010], Narbaitz [1994], DVGW-Regelwerk [2011]

[127] Worch [2012]

[128] Randtke [1983]

Es wurden je 3 g Asche frei gewaschene, 24 h bei 120 °C getrocknete, granuliert Aktivkohle in einem 500 ml Schraubdeckelglas in Kontakt mit 250 ml einer 0,1 M NaCl Lösung plus 4 g/l Ameisen- respektive 4 g/l Essigsäure gebracht und Proben nach 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180 und 300 min entnommen.

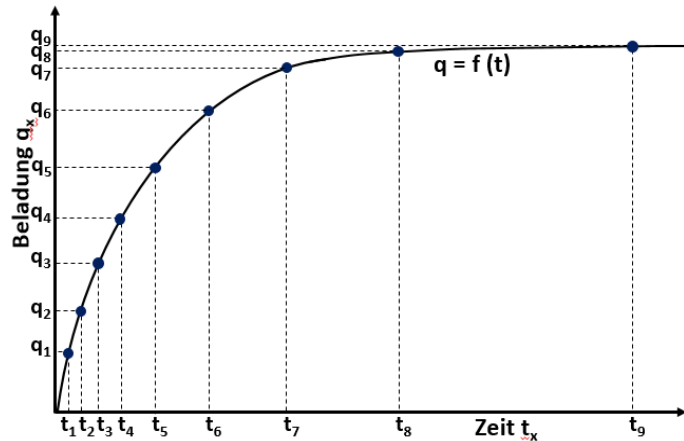


Abbildung 15: Skizzierte Darstellung eines Experiments zur Bestimmung der Adsorptionskinetik

In einer weiteren Experimentalreihe wurde je 1 g gewaschene und getrocknete, granuliert Aktivkohle mit 20 ml 500 mg/l Essigsäure enthaltender 0,1 M NaCl, 0,1 M Na₂SO₄ beziehungsweise 0,1 M NaH₂PO₄ Lösung vermischt, deren pH durch HCl, H₂SO₄ respektive NaOH Zugabe im Vorfeld passend eingestellt worden war. Nach 1, 2, 5, 10, 15, 30, 60 min, 2, 3, 5, 20 und 24 h wurde jeweils eine 40 µl Probe zur Konzentrationsanalyse gezogen, um das Gesamtvolumen der Lösung möglichst wenig zu beeinflussen.

3.4. Kohlenstoff-Pulver-Elektroden (CPE)

3.4.1. Zielsetzung

Mit Hilfe zykl voltammetrischer Untersuchungen an Kohlenstoff-Pulver-Elektroden sollte ein grundsätzliches Verständnis für Potential induzierte Adsorptions- respektive Desorptionsprozesse kurzketziger Carbonsäuren an Aktivkohle basierten Elektroden generiert werden. Es sollte ein optimaler Potentialbereich für den Prozess definiert, der Einfluss des pH-Werts studiert, eine kompetitive Hemmung durch den im Überschuss vorliegenden Hintergrundelektrolyt aufgeklärt sowie mögliche Veränderungen der Kohlenstoffelektrode unter Strombelastung analysiert werden. Dem Verfasser dieser Arbeit sind aus der Literatur keine vergleichbaren Studien bekannt.

3.4.2. Hintergrund

Die schwierige Handhabbarkeit von Pulverelektroden in Lösung sowie hohe Restströme trockener Kohlenstoffpulver machen die Beimischung eines geeigneten, zumeist flüssigen Binders erforderlich.^[129]

Die Entwicklung der Kohlenstoff-Pasten-Elektrode (CPE) geht zurück auf R.N. Adams^[130], welcher im Jahr 1958 eine kurze 1-seitige Mitteilung über die Entwicklung einer pastösen Elektrode aus einem Teil Kohlenstoff und sieben Teilen Bromoform veröffentlichte, welche, in eine Bohrung mit 3 mm Durchmesser und 5 mm Tiefe in einem Teflonstab geschmiert, zur polarographischen Untersuchung der Redoxreaktionen des Iods und des N,N'-Dimethyl-p-phenylendiamins diente. Die Entwicklung der CPE ist dabei eher als Nebenprodukt der Idee zu einer Kohlenstofftropfelektrode als Gegenstück zur etablierten

Quecksilbertropfelektrode zur Untersuchung der anodischen Oxidation organischer Moleküle entstanden. Während die Entwicklung einer Kohlenstofftropfelektrode letztendlich fehl schlug, erfreut sich die Kohlenstoff-Pasten-Elektrode einer großen Beliebtheit zur Untersuchung von Redoxreaktionen organischer (Bio-)Moleküle aber auch anorganischer Substrate.^[131]

Der zur Herstellung einer Paste verwendete Kohlenstoff sollte die folgenden Eigenschaften aufweisen:

- Partikelgröße im unteren Mikrometer Bereich (typischerweise 5-20 μm)
- Möglichst uniforme Partikelgrößenverteilung
- Hohe chemische Reinheit
- Niedrige Adsorptionsfähigkeit

Aufgrund dieser Anforderungen wird in der überwiegenden Mehrzahl aller Anwendungen auf hoch reines Graphit als Kohlenstoffkomponente zurückgegriffen.^[132]

In einigen Fällen kommen andere Kohlenstoffmaterialien wie Ruß oder Glaskohlenstoffpulver zum Einsatz, in jüngerer Vergangenheit vermehrt auch Kohlenstoff-Nanoröhrchen, welche Graphit entweder ersetzen oder als Beimischung dienen.^[133]

Darüber hinaus können die Eigenschaften der Paste hinsichtlich ihrer Sensitivität und Selektivität auf verschiedenste Weise modifiziert werden einerseits chemisch durch Addition weiterer Komponenten, wie zum Beispiel Komplexbildner^[134], Ionentauscher^[135], spezielle Adsorber wie Zeolithe oder Tonminerale^[136], metallorganische Verbindungen^[137], Biosensoren^[138] sowie metallische oder ceramische Nanopartikel^[139], um entweder eine Anreicherung und/oder Immobilisierung des Analyten an der Oberfläche des Kohlenstoffs zu erzielen oder bestimmte elektrochemische sowie katalytische Eigenschaften zu generieren, andererseits elektrochemisch^[140] durch Abstreifen der lipophilen Oberfläche und/oder Einführung funktioneller Gruppen, um Kapazitäten und Ratekonstanten zu erhöhen.

Als Flüssigkomponente respektive Binder eignen sich prinzipiell alle hydrophoben, nicht flüchtigen, hoch viskosen, chemisch inerten und elektrochemisch inaktiven organischen Lösungsmittel. Die Auswahl an potentiell geeigneten Kandidaten ist dementsprechend groß, nichtsdestotrotz werden über 70 % aller Pasten mit Paraffinöl als Binder hergestellt.^[140] Weitere gebräuchliche Binder sind Silikonöle sowie verschiedene Organophosphate.

Entscheidenden Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften der Paste hat neben der Kettenlänge des Binders^[142], das Mischungsverhältnis zwischen Kohlenstoff und Binder. Ein Mischungsverhältnis 1 zu 7, wie von Adams 1958 vorgeschlagen, ist dabei

[131] Kalcher [1990, 1995], Švancara [2001, 2009, 2011], Zima [2009]

[132] Kalcher [2006, 2012], Švancara [2009]

[133] Antiochia [2004], Lawrence [2004], Nie [2007], Rubianes [2003], Souza [2011], Thomas [2013]

[134] Baldwin [1986], Moutcine [2018]

[135] Hernández [1988], Wang [1984]

[136] Ahmadpour-Mobarakeh [2015], Ghoneim [2010], Sathisha [2012], Wang [1996]

[137] Halbert [[1985], Jemmelin [2020]

[138] García Mullor [1996], Rogers [2000], Saby [1995]

[139] Gholivand [2011], Mashhadizadeh [2013], Mazloum-Ardakani [2011], Shaidarova [2006]

[140] Pliuta [2018], Ravichandran [1984], Wang [1996]

[141] Kalcher [2006, 2012], Švancara [1999, 2001, 2009]

eher ungewöhnlich und vermutlich der ursprünglich beabsichtigten Verwendung als Tropfelektrode geschuldet. Gängige Mischungsverhältnisse liegen in einem Bereich zwischen 1 g Kohlenstoff auf 0,5 – 1 ml Binder.^[143]

Generell nimmt der elektrische Widerstand der Pasten bei Erhöhung des Binderanteils zu, die Elektronentransferraten sowie die Kapazitäten ab.^[144]

3.4.3. Herstellung der Kohlenstoff-Pulver-Elektroden

Als Ausgangsmaterial dienten ausnahmslos die in Tabelle 1 aufgeführten granulierten Aktivkohlen, die zunächst mittels einer IKA A10 Analysenmühle gründlich zerkleinert wurden. Das entstandene polydisperse Pulver wurde unter Zuhilfenahme diverser Retsch Analysensiebe in Fraktionen mit Partikelgrößen $> 300 \mu\text{m}$, $300 - 100 \mu\text{m}$, $100 - 40 \mu\text{m}$ und $< 40 \mu\text{m}$ aufgeteilt. Die Herstellung der Pulverelektroden wie auch der beschichteten sowie kalandrierten Elektroden im Rahmen der Untersuchungen zur kapazitiven Deionisation erfolgte aus der Fraktion $< 40 \mu\text{m}$. Die Festlegung eines geeigneten, einheitlichen Mischungsverhältnisses zwischen Pulver und Paraffinöl (Nujol, Alfa Aesar) erwies sich aufgrund der unterschiedlichen Dichten und Porositäten der Ausgangsmaterialien als nicht trivial. Im Endeffekt wurde ein Verhältnis aus 3 Gewichtsteilen Pulver und 2 Gewichtsteilen Öl festgelegt, welches stabile Messungen mit der überwiegenden Mehrzahl der bereiteten Elektroden zuließ.

Kohlenstoffpulver und Öl wurden manuell in einem Keramikmörser unter Zuhilfenahme von Pistill und Spatel vermischt.^[145] Die Konsistenz der fertigen Mischungen glich deutlich eher der eines agglutinierten Pulvers als der einer Paste, weshalb im weiteren Verlauf der Begriff Kohlenstoff-Pulver-Elektrode verwendet wird. Das Maß der Zusammenballung/Verklebung unterschied sich von Pulver zu Pulver in Abhängigkeit von den Eigenschaften des Ausgangsmaterials. Trotz akribischen Vermischens über einen Zeitraum von 30 min konnte keine absolut homogene Verteilung zwischen Aktivkohlepartikeln und Öl innerhalb des Pulvers garantiert werden.

Das Kohlenstoffpulver wurde mit einem Edelstahlstempel in eine 3 mm breite und 2,5 mm tiefe Bohrung eines Polyetheretherketon Elektrodenhalters gepresst und mittels einer Edelstahlplatte poliert, um eine möglichst glatte, einheitliche Oberfläche zu erzeugen.

Als Ableitung diente ein Kupferstab im Inneren des Elektrodenhalters. Nach jeder Messreihe wurde das gebrauchte Pulver rückstandsfrei aus der Bohrung entfernt und durch neues Pulver ersetzt, so dass alle Experimente stets an einer frischen Elektrodenoberfläche durchgeführt wurden.

3.4.4. Zykvoltammetrische Untersuchungen an Kohlenstoff-Pulver-Elektroden

Bei der Zykvoltammetrie handelt es sich um eine potentiodynamische Messmethode, bei der die durch zeitliche Variation des Potentials einer Elektrode innerhalb eines definierten Potentialfensters resultierenden Ströme registriert werden.^[146]

[142] Kalcher [1990]

[143] Kalcher [1990, 1995, 2006, 2012], Švancara [2009]

[144] Kalcher [1990, 2006, 2012]

[145] Kalcher [2006, 2012], Švancara [2001]

[146] Bard [2001], Gosser [1993], Hamann [2005]

Ausgehend von einem gewählten Startpunkt wird der Arbeitselektrode ein linear mit der Zeit ansteigendes Potential aufgeprägt. Nach Erreichen der oberen Grenze/des anodischen Umkehrpunkts, wird das Potential in negative (kathodische) Richtung bis zur unteren Grenze zurückgefahren. Fallen untere Grenze und Startpunkt zusammen, endet hier der einmalige Potentialdurchlauf. Divergieren untere Grenze und Startpunkt, erfolgt nach Durchlaufen des kathodischen Umkehrpunkts wiederum eine Erhöhung des Potentials in positive Richtung bis zum Erreichen des Startpunkts. Auch der umgekehrte Fall, bei dem das Potential zunächst in negative (kathodische) Richtung moduliert wird, ist möglich. Die direkte Hintereinanderschaltung mehrerer solcher Potentialdurchläufe bezeichnet man als zyklische Voltammetrie, deren Potential-Zeit-Verlauf ein Sägezahn- oder Dreiecksmuster ergibt, weshalb sich insbesondere in der älteren Literatur oftmals auch die Bezeichnung Dreiecksspannungsmethode findet.

Eine zykovoltammetrische Messung wird üblicherweise in einer 3-Elektrodenanordnung durchgeführt mit einer Arbeitselektrode, an der die zu untersuchende elektrochemische Reaktion abläuft, einer Referenzelektrode als Bezugspunkt, über die das Potential der Arbeitselektrode reguliert wird sowie einer Gegenelektrode.

Als Arbeitselektrode fungierte in der vorliegenden Arbeit das Kohlenstoffpulver. Die Silber/Silberchlorid Referenzelektrode (Xylem/Meinsberger, Deutschland) wurde mittels einer Luggin-Kapillare direkt am Rand der Bohrung positioniert. Als Gegenelektrode diente ein Glaskohlenstoffstab im Abstand von 8mm. Die Anordnung tauchte in 100 ml Elektrolytlösung der gewünschten Komposition.



Abbildung 16: Zelle für zykovoltammetrische Messungen an Kohlenstoff-Pulver-Elektroden

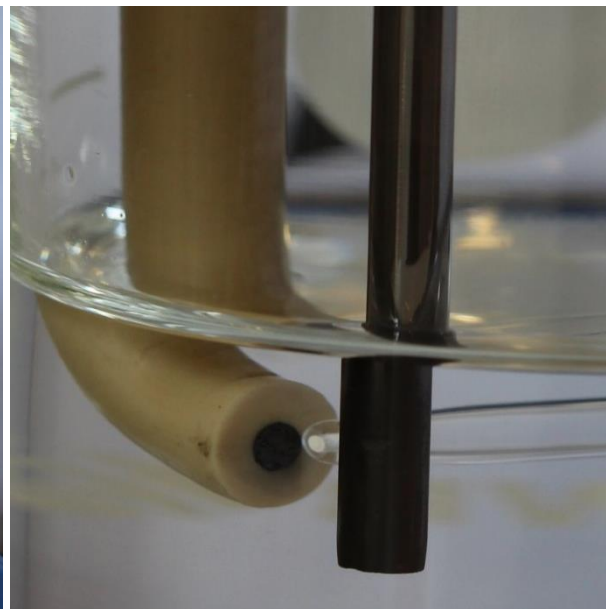


Abbildung 17: Nahaufnahme der 3-Elektroden Anordnung mit Pulverelektrode, Luggin Kapillare und Glaskohlenstoffstab

Die Kohlenstoff-Pulver-Elektroden wurden hinsichtlich ihrer Stabilität unter Strombelastung untersucht sowie ein geeignetes Potentialfenster für die Messungen definiert. Unter Zuhilfenahme eines Wechselspannungsstabilisators konnten trotz niedriger Ströme im einstelligen μA - respektive nA -Bereich stabile, reproduzierbare

Strom-Spannungskurven in einem Potentialfenster zwischen -0,2 und 0,8 V gegen eine Ag/AgCl Referenz ($E = 201 \text{ mV vs SHE}$) bei einer Vorschubgeschwindigkeit $v = 500 \text{ mV/s}$ (abweichend zur Identifizierung faradayscher Stromanteile [siehe Kapitel 3.4.6.] auch 100, 50 und 10 mV/s) aufgenommen werden. Ober- sowie unterhalb dieses Potentialbereichs erfolgte ein steiler Anstieg der Stromantwort, welcher als Hinweis auf eine starke Zunahme unerwünschter faradayscher Ströme interpretiert werden kann. Die zykelvoltammetrischen Experimente wurden mittels eines Autolab PGSTAT 100 Potentiostaten (Metrohm Autolab, Niederlande) ausgeführt und starteten nach einer OCP Messung immerzu bei 0 V gegen Ag/AgCl mit Potentialvorschub in Richtung des anodischen Umkehrpunkts. Ein Experiment bestand stets aus einer Serie von 10 unmittelbar aufeinander folgenden Zyklen. Zwischen den einzelnen Experimenten wurde die Lösung mittels eines Magnetrührers gerührt, um eine homogene Verteilung der Analyten in Lösung zu gewährleisten.

3.4.5. Die Analytlösungen

Die Analytlösungen setzten sich zusammen aus einem Hintergrundelektrolyt, wahlweise 0,1 M NaCl, Na₂SO₄, NaH₂PO₄ oder 1 M NaCl sowie entweder Ameisensäure, Essigsäure oder Capronsäure, deren Adsorption respektive Desorption es zu untersuchen galt. Die pH-Einstellung erfolgte korrespondierend zu den Elektrolyten mit HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ respektive NaOH. Das Gesamtvolumen der Analytlösung betrug konstant 100 ml.

Die Konzentration der Carbonsäuren in Lösung wurde im Laufe eines jeden Experiments schrittweise von 0,1 teilweise auch 0,01 bis 100 mg, im Falle der Capronsäure aufgrund einer verringerten Wasserlöslichkeit bis 20 mg pro 100 ml erhöht.

Wie sich zeigte, waren die zykelvoltammetrischen Messungen stark pH sensitiv, insbesondere im schwach sauren pH-Bereich führte die Absenkung des pH-Werts durch Zugabe von Säure zu signifikanten Veränderungen der Spektren. Die Änderungen stellten sich bei pH-Ausgleich mit NaOH zwar als transient heraus, doch störte die langsame Gleichgewichtseinstellung den Ablauf der Messungen, so dass im schwach sauren pH-Bereich stets eine dem pH-Wert der vorliegenden Lösung angepasste Mischung aus Carbonsäure und NaOH zugegeben wurde, um einen stabilen pH-Wert über den gesamten Ablauf der Messreihe zu gewährleisten. Die Zugabe der Carbonsäure/NaOH Mischung wurde stets durch die Entnahme eines identischen Lösungsvolumens flankiert, um ein unverändertes Gesamtvolumen der Analysenlösung von 100 ml aufrecht zu erhalten.

Die Zugabe von Carbonsäure, Mineralsäure oder NaOH führte zu keinen signifikanten Änderungen der Leitfähigkeit der Lösung.

3.4.6. Auswertung zykelvoltammetrischer Untersuchungen

Die Erläuterungen in diesem Kapitel basieren im Wesentlichen auf Bard [2001], Hamann [2005] und Schmickler [1996], ergänzende Literaturverweise finden sich im Text.

Aus der Auftragung der resultierenden Ströme gegen das angelegte Potential lassen sich Rückschlüsse auf die an der Arbeitselektrode ablaufenden elektrochemischen Reaktionen ziehen. Man unterscheidet dabei zwischen kapazitiven, pseudokapazitiven und faradayschen Prozessen.

Ideal kapazitives Verhalten einer Elektrode erkennt man an einem rechteckigen Verlauf der Strom-Spannungskurve.^[147]

Die Stromantwort ist Potential unabhängig und ändert bei Durchlauf eines Umkehrpunkts einzig ihr Vorzeichen. Dies entspricht dem Auf- respektive Abbau einer elektrochemischen Doppelschicht durch nicht spezifische Adsorption (Physisorption), in Abbildung 18 näherungsweise illustriert durch die graue Kurve.

Unter pseudokapazitiven Prozessen fasst man einmal den Auf- beziehungsweise Abbau einer Deckschicht durch spezifische Adsorption/Desorption (Chemisorption) von zum Beispiel gelöstem Sauerstoff oder speziellen Anionen mit partiellem Ladungstransfer sowie Redoxreaktionen des Elektrodenmaterials oder auf der Elektrodenoberfläche befindlicher funktioneller Gruppen zusammen, erkennbar an einem Potential abhängigen Anstieg/Abfall der Strom-Spannungskurve oder Wellen/Stufen mit breiten, wenig definierten Maxima, augenfällig anhand der schwarzen Kurve in einem Bereich zwischen 0 und 0,6 V. Die breiten Wellen mit wenig ausgeprägten Maxima sind Ausdruck der chemisch stark heterogenen Umgebung, in der sich die Redox fähigen Gruppen auf einer Kohlenstoffoberfläche befinden, was zu Verschiebungen der Redoxpotentiale der einzelnen Gruppen führt.

Enthält der Elektrolyt in dem untersuchten Potentialbereich elektrochemisch aktive Substanzen, registriert man mehr oder minder scharfe Stromspitzen im Voltammogramm, siehe die blaue Kurve in Abbildung 18 respektive die graue Kurve nahe des anodischen sowie kathodischen Umkehrpunkts.

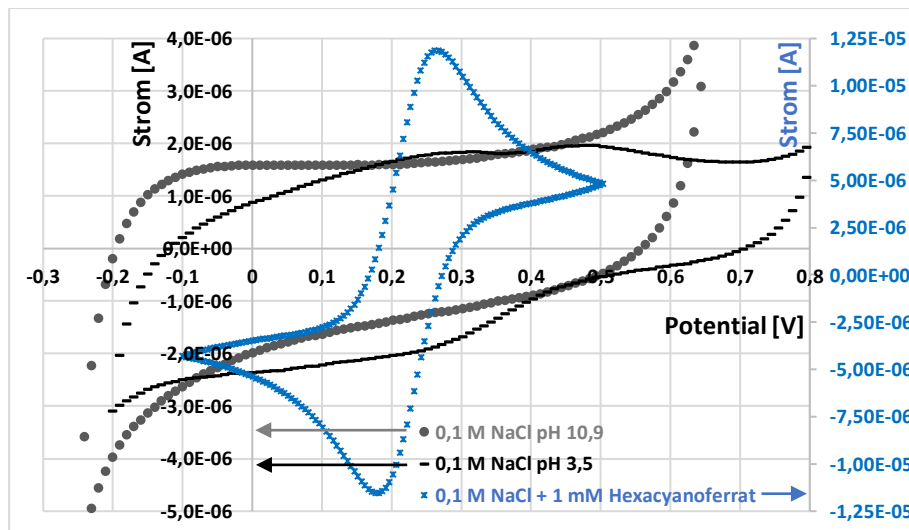


Abbildung 18: Hydraffin CC spezial, Zyklovoltammogramme dominiert durch kapazitive + faradaysche (graue), kapazitive + pseudokapazitive (schwarze) sowie faradaysche (blaue Kurve) Ströme.

Man unterscheidet dabei zwischen reversiblen und irreversiblen Reaktionen sowie gehemmtem und ungehemmtem Ladungsdurchtritt.

Bei ungehemmtem Ladungsdurchtritt, das heißt diffusionskontrollierter Reaktion, wird das Potential abhängige Konzentrationsverhältnis zwischen oxidiertem und reduziertem Form der elektrochemisch aktiven Spezies durch die Nernst Gleichung determiniert.

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}}$$

[147] Bleda-Martinez [2006], Conway [2002], Frackowiak [2001], Tabti [2013], Yeh [2015] Zafra [2013], Zou [2008]

Im Bereich um das Standardpotential φ_0 steigt die Strom-Potentialkurve in Richtung des Potentialvorschubs stark an, die Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion wächst, während die Konzentration der elektroaktiven Spezies unmittelbar vor der Elektrodenoberfläche bei Potentialanstieg rasch abnimmt. An dem Punkt, an dem die Konzentration der elektroaktiven Spezies vor der Elektrodenoberfläche gerade auf nahezu null abgesunken ist, wird der Diffusionsgradient zwischen Elektrodenoberfläche und Lösung am größten, die Strom-Potentialkurve erreicht ein Maximum. Ab diesem Zeitpunkt wird jedes elektroaktive Teilchen, welches die Elektrode durch Diffusion erreicht, instantan umgesetzt, somit bestimmt allein die Diffusionsgeschwindigkeit die Reaktionsrate respektive die Stromantwort. Die Strom-Potentialkurve beginnt trotz fortwährendem Potentialvorschubs aufgrund einer wachsenden Diffusionsschichtdicke und damit einhergehend einem abflachenden Diffusionsgradienten exponentiell abzufallen.

Man erhält für den Stromdichte-Potentialverlauf folgenden mathematischen Zusammenhang:

$$i = nF \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D_{\text{red}}^{1/2} c_{\text{red}} v^{1/2} P[(\varphi - \varphi_0)n]$$

D_{red} = Diffusionskoeffizient der reduzierten Form

v = Potentialvorschubgeschwindigkeit $v = d\varphi/dt$

Die Funktion P charakterisiert dabei den Verlauf der Stromwelle, ihr Maximum mit einem Zahlenwert von 0,4463 wird im Falle einer 1-Elektronenreaktion bei 25 °C und ruhender Lösung bei einem im Vergleich zum Standardreaktionspotential um 28,5 mV in anodische Richtung verschobenen Potential erreicht. Spiegelbildlich gilt bei einer Reduktionsreaktion, das Maximum der Strom-Spannungskurve liegt bei einem um 28,5 mV im Vergleich zu dem Standardreaktionspotential in kathodische Richtung verschobenen Potential.

Fasst man den Zahlenwert von P_{max} sowie die Konstanten in obiger Gleichung zusammen, erhält man die Randles-Sevcik Beziehung für den Spitzenstrom i_p der Stromwelle pro cm^2 Elektrodenfläche für $T = 298 \text{ K}$:

$$j_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} D_{\text{red}}^{1/2} c_{\text{red}} v^{1/2}$$

Während die Lage des Peak-Maximums im Falle einer ungehemmten Durchtrittsreaktion unabhängig von der Potentialvorschubgeschwindigkeit ist, gilt dies für durchtrittsgehemmte Reaktionen nicht.

Auch hier registriert man zunächst einen Anstieg der Strom-Spannungskurve in einem Bereich um das Standardreaktionspotential.

Der Stromdichte-Potentialverlauf kann durch folgende Gleichung charakterisiert werden:

$$j = \pi^{1/2} \alpha^{1/2} nF \left(-\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D_{\text{red}}^{1/2} c_{\text{red}} v^{1/2} Q\left(\frac{\alpha nF}{RT} vt\right)$$

α = Durchtritts-/Symmetriefaktor

Die Funktion Q ähnelt in ihrem Verlauf dabei der Funktion P im ungehemmten Fall.

Vorausgesetzt die Diffusion stellt weiterhin den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion dar, durchläuft die Stromdichte-Potentialkurve wiederum ein Maximum, die Lage der Stromspitze wandert jedoch abhängig von dem Grad der Durchtrittshemmung bei einer Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit v aufgrund sich langsamer ausbildender Konzentrationsgradienten im Falle einer Oxidationsreaktion in Richtung

höherer/anodischerer Potentiale respektive niedrigerer/kathodischerer Potentiale im Falle einer Reduktionsreaktion.

Bei 25 °C berechnet sich die Spitzenstromdichte des gehemmten Ladungsdurchtritts zu:

$$j_p = 2,99 \cdot 10^5 \text{ n}^{3/2} \alpha^{1/2} D_{\text{red}}^{1/2} c_{\text{red}} v^{1/2}$$

Die Kinetik der Reaktion wird im weiteren Verlauf entgegen des ungehemmten Falls nicht ausschließlich von der Diffusionsgeschwindigkeit sondern zusätzlich von der Durchtrittsreaktion bestimmt, was zu einem langsameren Abfall der Stromantwort und daraus resultierend einer Verbreiterung des Maximums führt.

Durch Variation der Potentialvorschubgeschwindigkeit und Auftragung der resultierenden Ströme gegen die korrespondierenden Potentiale erhält man ein einfaches graphisches Diagnosekriterium ob eine Elektrodenreaktion durchtrittsgehemmt ist oder nicht. Während im ungehemmten Fall die Lage der Peak-Maxima unveränderlich 28,5 mV rechts oder links des Standardpotentials verortet ist, wächst die Differenz zwischen Standard- und Spitzenstrompotential mit der Vorschubgeschwindigkeit bei gehemmter Durchtrittsreaktion.

Handelt es sich bei der Elektrodenreaktion um einen irreversiblen Prozess, ist nur ein Strommaximum entweder im Potentialhin- oder Rücklauf zu beobachten, welches in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration und der Reaktionsrate bei kontinuierlicher Zyklisierung aufgrund sukzessiver Verarmung der Lösung an reaktionsfähigen Spezies an Intensität verliert.

Reversible Prozesse sind hingegen durch ein zeitlich invariantes Signal mit je einem Maximum korrespondierend mit der Oxidation im anodischen respektive der Reduktion im kathodischen Ast gekennzeichnet. Bei vollständig reversiblen Prozessen sind die Flächen unter den beiden Stromwellen respektive die im anodischen sowie im kathodischen Teilast geflossenen faradayschen Ströme exakt betragsgleich.

Bei ungehemmtem Ladungsdurchtritt beträgt die Potentialdifferenz zwischen anodischem und kathodischem Strommaximum für eine 1-Elektronenreaktion unabhängig von der Potentialvorschubgeschwindigkeit $2 \cdot 28,5 = 57 \text{ mV}$, wobei dieser Wert streng genommen nur bei unendlicher Potentialdifferenz zwischen Standardpotential der Redoxreaktion und Umkehrpotential erreicht wird, praktisch weichen die Werte für Potentialdifferenzen $> 100 \text{ mV}$ jedoch nur geringfügig von dem theoretischen Wert ab. Im Falle eines gehemmten Ladungsdurchtritts wandern die beiden Peak-Maxima bei Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit immer weiter auseinander.

Kapazitive Aufladung der Doppelschicht, pseudokapazitiver Aufbau einer Deckschicht, pseudokapazitive Redoxreaktionen funktioneller Gruppen auf der Elektrodenoberfläche oder des Elektrodenmaterials sowie faradaysche Redoxprozesse von Lösungsbestandteilen sind prinzipiell voneinander unabhängig und laufen parallel ab, das heißt kapazitive, pseudokapazitive und faradaysche Ströme überlagern sich, die resultierende Stromantwort bildet die Summe aller Anteile.

Eine Differenzierung zwischen adsorptionskontrollierten kapazitiven sowie pseudokapazitiven Prozessen einerseits und diffusionskontrollierten faradayschen Reaktionen andererseits ist jedoch durch Variation der Potentialvorschubgeschwindigkeit möglich.

Während bei diffusionskontrollierten Redoxreaktionen (siehe obige Gleichung) eine Abhängigkeit der Höhe der Stromantwort von \sqrt{v} beobachtet wird, ist bei kapazitiven sowie pseudokapazitiven Prozessen der resultierende Strom unter der Prämisse, dass der Auf-/Abbau der Chemisorptionsschicht schnell im Vergleich zur Vorschubgeschwindigkeit abläuft (üblicherweise bei $v \leq 500$ mV/s), direkt proportional zu v ($i_c = C_d * d\phi/dt$).

Als praktische Konsequenz folgt daraus für Experimente, in denen kapazitive und faradaysche Ströme bei einer gegebenen Vorschubgeschwindigkeit ähnliche Beiträge zum Gesamtstrom liefern, bei Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit dominieren kapazitive, bei Reduktion der Vorschubgeschwindigkeit faradaysche Ströme.

3.5. Kapazitive Deionisation (CDI)

3.5.1. Zielsetzung

Ziel der Experimente zur kapazitiven Deionisation war es, die grundlegenden, aus den zykovoltammetrischen Untersuchungen an Kohlenstoff-Pulver-Elektroden gewonnenen, Erkenntnisse an makroskopischen quasi 2-dimensionalen Elektroden zu überprüfen sowie die Realisierbarkeit einer Potential gesteuerten elektrochemischen Adsorption/Desorption kurzketziger Carbonsäuren vor dem Hintergrund verschiedener im Überschuss vorliegender Elektrolytionen zu bestätigen.

3.5.2. Die Zellen

Die technische Realisierung einer Zelle zur kapazitiven Deionisation kann prinzipiell auf zwei Arten erfolgen. Flow through, dabei fließt die Lösung durch eine hochporöse Elektroden selbst oder flow by mit zwei plattenförmigen Elektroden in geringem Abstand durch deren Spalt die Lösung geleitet wird.^[148]

Da das flow through Prinzip einerseits in den im folgenden Kapitel vorgestellten Filterpressenzellen Anwendung fand und andererseits ein Vergleich zwischen quasi 2-D und 3-D Elektroadsorbentern gezogen werden sollte, wurde in Zusammenarbeit mit der DFI Werkstatt eine Zelle mit flow field in flow by Architektur entwickelt. Das flow field aus

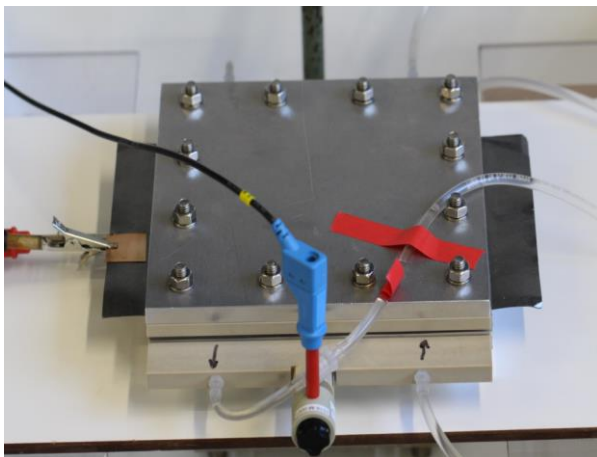


Abbildung 19: Zelle zur kapazitiven Deionisation in Betrieb

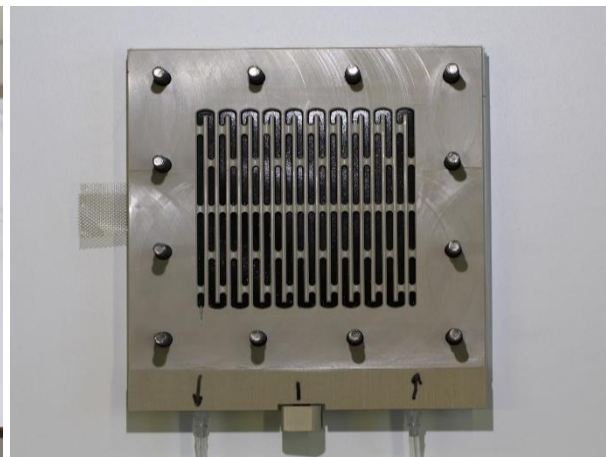


Abbildung 20: Geöffnete CDI Zelle mit flow field sowie darunter befindlicher kalandrierter Elektrode

aus PEEK hatte eine Grundfläche von 9,8 x 9,8 cm, abzüglich der Längsrippen und Querrrippen als Stabilisatoren und Turbulenzpromotoren ergab sich daraus eine aktive Elektrodenfläche von 51,6 cm². In den Zellen kamen Purechem Ecomite oder eigene, beschichtete sowie kalandrierte Elektroden zum Einsatz, der Abstand zwischen den Elektroden betrug 6,75 mm. Die Kontaktierung erfolgte über Krokodilklemmen und Kupferplättchen respektive Nickelnetze im Falle der kalandrierten Elektroden. Als Referenzelektrode fungierte eine Mini Hydroflex Elektrode (Gaskatel, Deutschland), eine Kationenaustauschermembran Fumapem FS-975 PK (Fumatec, Deutschland) trennte beide Halbzellen. Eine Explosionszeichnung findet sich im Anhang unter (AA1).

3.5.3. Die Analytlösungen

Vorgelegt wurden wahlweise je 50 ml 0,1 M NaCl, 1 M NaCl, 0,1 M Na₂SO₄ oder 0,1 M NaH₂PO₄ mit einer Organik Konzentration von 500 mg/l. Die Einstellung der pH-Werte der Lösungen erfolgte auf bekannte Weise mittels HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ respektive NaOH.

3.5.4. Durchführung

Die Lösungen leitete eine Ecoline 8-Kanal Schlauchpumpe (Ismatec, Schweiz) bei einem Fluss von 60-65 ml/min in diskontinuierlicher Prozessführung (Erläuterungen siehe Kapitel 3.6.4.) durch die Arbeitselektrodenhalbzelle. Die zweite Halbzelle der Gegenelektrodenenseite wurde aus einem Reservoir mit reinem Elektrolyt bedient. Zur Äquilibration des Systems wurde die Zelle zunächst 3 h stromlos betrieben.

Die Durchführung der potentiostatischen Experimente erfolgte mittels eines Autolab PGSTAT 302N. Zu Beginn eines Polarisationszyklus wurde das Potential ausgehend von dem kathodischen Zielwert linear mit 30 mV/s Potentialvorschub auf den anodischen Zielwert von üblicherweise 0,8 V gegen RHE erhöht, anschließend wurde die Arbeitselektrode für eine definierte Zeitspanne von zumeist 15 min mit dem Zielpotential gegen die Referenz polarisiert, bevor eine zweite Potentialrampe mit 30 mV/s das kathodische Zielpotential von mehrheitlich 0,1 V ansteuerte. Auch hier wurde das Potential für eine Dauer von zumeist 15 min konstant gehalten, bevor eine dritte Rampe das Potential auf den Ausgangswert zurückfuhr. Der gesamte Zyklus wurde zwischen 4 bis 6 mal durchlaufen und dabei die Stromantwort der Zelle sowie die geflossene Ladung registriert. Der charakteristische Verlauf des Potential-Zeitprofils sowie die Ladekurven zweier Experimente sind in Abbildung 21 dargestellt. Am Ende eines Zeitraums bei konstantem Zielpotential erfolgte eine pH-Messung sowie die Entnahme einer 40 µl Probe zur Konzentrationsbestimmung mittels HPLC.

Zur Regeneration der Elektroden wurde die Zelle nach einem Experiment demontiert, die Elektroden mit Wasser gespült und anschließend 15 min in ein 0,01 M NaOH Bad gelegt, anschließend wurde mit VE Wasser gespült und die Elektroden zur Neutralisation in ein Bad mit wahlweise 0,001 M HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ getaucht. Den Abschluss der Prozedur bildete das Spülen mit VE Wasser, gefolgt von bidestilliertem Wasser, Wasserbad aus bidestilliertem Wasser für 10 min, Spülen mit bidestilliertem Wasser und Trocknen bei 60 °C für 2 h. Im folgenden Experiment wurde die Polarisation umgekehrt, so dass eine Elektrode abwechselnd einmal als Arbeits- und einmal als Gegenelektrode fungierte.

Der Aus- und Einbau der Elektroden stellte jedoch eine hohe mechanische Belastung der Elektroden dar. Um dem schnellen Verschleiß der nur in begrenzter Zahl zur Verfügung stehenden Elektroden entgegenzuwirken, wurde im Laufe der Experimentalreihe auf eine Demontage verzichtet und eine alternative Regenerationsprozedur bestehend aus folgenden Schritten etabliert: Spülen der montierten Zelle mit 100 ml VE Wasser mittels Schlauchpumpe bei einem Fluss von circa 10 ml/min, gefolgt von 100 ml 0,01 M NaOH, 50 ml 0,01 M Säure und 300 ml bidestilliertem Wasser. Zum Abschluss der Prozedur wurde die Zelle mit 50 ml Elektrolytlösung wie für die nachfolgende Untersuchung vorgesehen konditioniert. Konstruktionsbedingt konnte nach der Regeneration zumeist nicht die gesamte Spüllösung der letzten Reinigungsstufe aus der Zelle entfernt werden, so dass es in den anschließenden Experimenten zu kleinen Abweichungen der Ausgangskonzentration an Ameisen- respektive Essigsäure von der Vorgabe 500 mg/l kam.

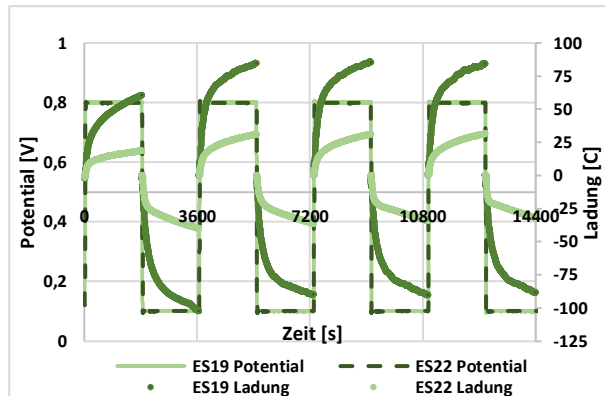


Abbildung 21: Potential-Zeit/Ladung-Zeit Verlauf zweier Experimente vor (ES19) und nach (ES22) Anpassung der Regenerationsprozedur

3.6. Filterpressenzellen & Aktivkohlefestbetten

3.6.1. Zielsetzung

Die Durchführbarkeit einer Potential gesteuerten elektrochemischen Adsorption/ Desorption kurz-kettiger Carbonsäuren sollte an einer 3-dimensionalen partikulären Festbettelektrode aus granulierter Aktivkohle untersucht werden.

3.6.2. Die Filterpressenzellen

Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Filterpressenzellen handelt es sich um die Weiterentwicklung eines am Dechema Forschungsinstitut entworfenen Modells.

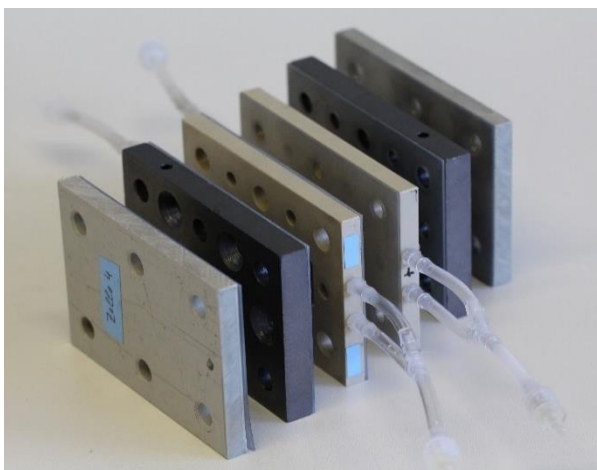


Abbildung 22: Aufbau einer Filterpressenzelle

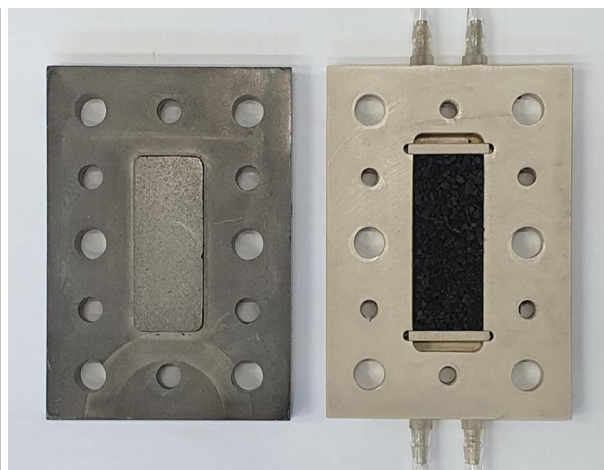


Abbildung 23: PEEK Platte mit Aktivkohlefestbett und Ableitungselektrode

Als zentrales Bauteil fungierten zwei PEEK Platten mit rechteckiger Ausfräsung in der Mitte als Kammern zur Aufnahme der Aktivkohle. In die Kammern eingelassen waren je zwei Siebplättchen im Abstand von 5 cm. Der Innenraum zwischen den beiden Siebplättchen wurde mit granulierter Aktivkohle befüllt. Die kurzen Abschnitte vor und nach den Siebplättchen blieben Aktivkohle frei und dienten als eine Art Vorfluter zur Sammlung der über zwei Schlauchanschlüsse zugeleiteten Lösung. Die Siebplättchen wirkten der Ausbildung von Strömungskanälen innerhalb des Aktivkohlebetts entgegen und förderten eine einheitlichere Durchströmung, die in der stehenden Zelle entgegen der Schwerkraft erfolgte.

Als Ableitungselektroden fungierten bipolare Platten PPG86 (Eisenhuth, Deutschland) kontaktiert mittels Bananensteckern. Der Sockel in der Mitte der Elektrode wurde dabei exakt den Innenmaßen der Filterkammer zwischen den beiden Siebplättchen angepaßt. Das elektrische Feld zwischen den Elektroden stand in dieser Anordnung senkrecht zur Flussrichtung der Lösung durch das Aktivkohlebett.

Die Verschraubung von Filterkammer und Ableitungselektrode erfolgte mittels kurzer Gewindeschrauben, dazwischen befand sich eine 1 mm Silikondichtung, so dass ein kompaktes Aktivkohlefestbett mit den Abmessungen 5 x 2 x 0,6 cm und einem Volumen von 6 cm³ entstand. Zwei derartige Halbzellen bestehend aus Filterkammer und Ableitungselektrode wurden durch eine Fumapem FS-975 PK Kationenaustauscher-membran getrennt und mittels zusätzlicher PEEK Platten in Kombination mit langen Gewindeschrauben unter Verzicht auf eine Referenzelektrode verpresst. Eine Explosionszeichnung der Zelle wird in Abbildung AA2 im Anhang dargestellt.

3.6.3. Die Analytlösungen

Für die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Experimente an Filterpressenzellen wurden ausnahmslos 0,1 M NaCl Lösungen mit einem Volumen von 100 ml und einer Konzentration von 500 mg/l Ameisen- sowie Essigsäure vorgelegt. Der pH-Wert der Lösungen wurde vorab mit HCl beziehungsweise NaOH Lösung auf circa 2,1, 2,9, 5,3 und 11,7 im Falle der Ameisensäure respektive 2,1, 3,5, 6,0 und 11,8 bei Essigsäure eingestellt.

3.6.4. Durchführung

Bei der Durchführung der Experimente lässt sich zwischen kontinuierlicher und diskontinuierlicher Prozessführung unterscheiden. Im Falle der kontinuierlichen Prozessführung wurde das den organischen Kontaminanten enthaltende Rohwasser einmalig in langsamer Fließgeschwindigkeit durch das Aktivkohlebett in der Filterpressenzelle geleitet und nach Zelldurchlauf in einem separaten Gefäß aufgefangen.

Bei diskontinuierlicher Prozessführung

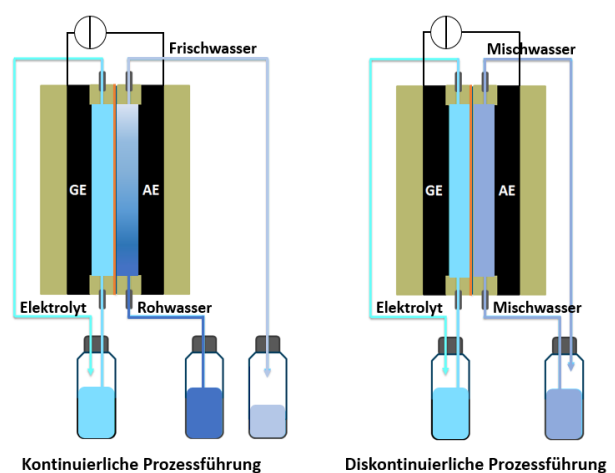


Abbildung 24: Kontinuierliche und diskontinuierliche Prozessführung

wurde die den Kontaminanten enthaltende Lösung in einem Kreislauf geführt und während des Experiments fortlaufend mit hoher Geschwindigkeit durch die Zelle gepumpt. Der diskontinuierliche Betrieb simulierte dabei einen idealen, diskontinuierlichen Rührkessel (Batch-Reaktor), bei dem aufgrund hinreichend schneller Durchmischung die Konzentration der Lösung im Reaktor räumlich invariant $dc/dx = 0$, zeitlich jedoch veränderlich ist $dc/dt \neq 0$.

Im Gegensatz dazu tritt bei kontinuierlicher Prozessführung wie sie in den meisten technischen Prozessen mit stromloser Abwasserreinigung Anwendung findet das Rohwasser stets mit der gleichen vorgelegten Ausgangskonzentration c_0 in den Filter ein. Auf dem Weg durch das Filterbett kommt es zur Adsorption des organischen Kontaminanten an den Aktivkohlepartikeln. Es bildet sich ein Beladungsprofil innerhalb der Aktivkohleschüttung sowie ein korrespondierendes Konzentrationsprofil in der Lösung, das Filtrat verlässt mit einer Konzentration c des Kontaminanten den Filter. Dabei gilt zu Beginn des Vorgangs $c \ll c_0$, idealerweise $c = 0$.

Mit fortschreitender Zeit nimmt die Beladung der Aktivkohle zu, dabei bildet sich innerhalb des Filters eine wachsende Zone beladener Aktivkohlepartikel, während der Bereich noch unbeladener Partikel sukzessive kleiner wird. Der Bereich zwischen diesen

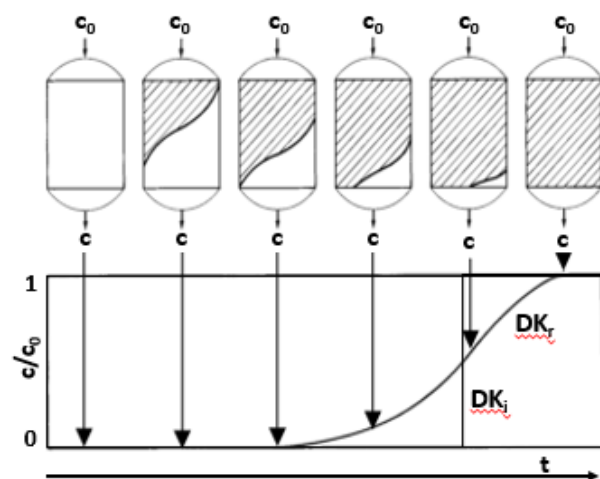


Abbildung 25: Beladungsprofil eines Aktivkohlefilters inklusive idealer (DK_i) sowie realer (DK_r) Durchbruchskurven adaptiert von Sontheimer^[149]

beiden Zonen vollständig und nicht beladener Partikel nennt sich Adsorptions- oder Massentransferzone. Die zeitliche Änderung der Konzentration c des Kontaminanten am Filterauslauf ergibt eine sogenannte Durchbruchskurve. Mit zunehmender Erschöpfung des Aktivkohlebetts nimmt die Konzentration c zu und erreicht bei vollständiger Beladung des Adsorberbetts sowie die daraus resultierende reale (DK_r) und die korrespondierende ideale (DK_i) Durch-

bruchskurve sind schematische in Abbildung 25 dargestellt. Zu beachten gilt, entgegen der Anordnung in den eigenen Experimenten erfolgt die Filtration in dem hier gezeigten Schema von oben nach unten mit der Schwerkraft.

Der Zeitpunkt τ_i des Durchbruchs einer ideal, scharfen durch das Bett laufenden Konzentrationsfront lässt sich einfach über eine Massenbilanz berechnen:

$$c_0 V_L = q^0 \rho_B V_B + c_0 \varepsilon_B V_B$$

c_0 = Ausgangs-/Zulaufkonzentration

V_L = Bis zum Durchbruch zugeführtes Lösungsvolumen

q^0 = Gleichgewichtsbeladung

ρ_B = Bettdichte

ε_B = Bettporosität/Zwischenkornvolumen

V_B = Bettvolumen

Der erste Term auf der rechten Seite repräsentiert die Speicherkapazität der Aktivkohle-

partikel, der zweite Term die Speicherung im Zwischenkornvolumen.

$$\tau_i = \frac{V_L}{\bar{V}} = \frac{q^0 \rho_B L}{c_0 u} + \frac{\varepsilon_B L}{u}$$

\bar{V} = Volumenstrom der Lösung [cm^3/s]

L = Länge des Filterbetts

u = Durchflussgeschwindigkeit [cm/s]

Im Rahmen technischer Anwendungen sollten die Auslegung des Filters sowie die Prozessparameter derart gewählt werden, dass sich die reale Durchbruchskurve dem Verlauf der idealen Durchbruchskurve weitestgehend annähert.

Die Kontaktzeit zwischen Lösung und Aktivkohlebett sollte möglichst lang sein, um eine effektive Adsorption zu ermöglichen, gleichzeitig sollte der Durchsatz in technischen Prozessen aufgrund ökonomischer Überlegungen hoch sein. Es muss daher ein Kompromiss zwischen beiden konträren Anforderungen gefunden werden.

Ein wesentlicher Parameter bei der Auslegung technischer Adsorber ist die Leerbettkontaktzeit, das heißt die theoretische Verweilzeit der Lösung in der leeren, durchströmten Filterkammer, diese sollte zwischen 5 und 30 min betragen.^[150]

In den eigenen Studien wurden Kanal abhängige Durchflussraten von 1,45 – 1,57 ml/min sowie 0,45 – 0,48 ml/min gewählt, diese Flussraten entsprachen Leerbettkontaktzeit von im Mittel circa 4 min respektive knapp 13 min. Die 0,45 – 0,48 ml/min stellten dabei die minimal mögliche Fördermenge der Ismatec ecoline 8-Kanal Schlauchpumpe in Kombination mit den verwendeten Schläuchen dar.

Die Filterzellen wurden im Rahmen der Experimente zur kontinuierlichen Prozessführung vor Beginn der elektrochemischen Untersuchungen mit 0,1 M NaCl Lösung konditioniert, um einen lösungsseitigen Ladungstransport zwischen Kathoden- und Anodenraum zu Beginn der Experimente zu gewährleisten. Die Spülung vor Beginn der eigentlichen Experimente resultierte bei einem Volumen der Filterkammer von 6 cm^2 , einer Bettporosität von circa 0,5 sowie Porenvolumina im Bereich von 0,5 cm^3/g in einer Reduktion der Ausgangskonzentration der Carbonsäure um circa 4,5 %.

Im Laufe der elektrochemischen Experimente wurde die zur Arbeitselektrode bestimmte Halbzelle dann wahlweise mit Ameisensäure oder Essigsäure enthaltender Elektrolytlösung durchströmt, während auf der Gegenelektrodenseite weiterhin die reine Elektrolytlösung zum Einsatz kam.

Unter Verwendung eines Metrohm Autolab PGSTAT 100 wurden Potentialrampen mit 100 mV/s gefahren, die kurz vor Eintritt der Carbonsäurelösungen in die Filterpressenzellen starteten und Klemmenspannungen von +0,4, +0,8, +1,2 zumeist jedoch +1 oder +2 V im Adsorptionszyklus sowie -0,5 oder -1 V im Desorptionszyklus erreichten. Die Zielspannung wurde bis zum vollständigen, einmaligen Durchlauf der vorgelegten Carbonsäure- oder Regenerationslösung durch die Zelle konstant gehalten. Nach Beendigung des Experiments wurde eine Probe der nach einmaligem Zelldurchlauf gesammelten Lösung genommen sowie der pH-Wert gemessen, auf diese Weise konnten ausschließlich Summenparameter bestimmt werden. Zeitabhängige Konzentrations- respektive pH-Veränderungen respektive Durchbruchskurven ließen sich nicht ermitteln. Um einen kleinen Einblick in den Konzentrations- und pH-Verlauf während des Prozesses

zu erhalten, wurde die Lösung im Rahmen der Experimente mit reduzierter Durchflussgeschwindigkeit nach Zelldurchlauf in Fraktionen gesammelt und die im Verlauf der ersten, zweiten, dritten und vierten Stunde aufgefangene Lösung getrennt analysiert.

Zur Untersuchung einer möglichen Alterung, das heißt Veränderung der Adsorptionsleistung, unter Strombelastung, wurde Aktivkohle für 50 h in reiner 0,1 M NaCl Lösung bei einem Fluss von durchschnittlich 1,5 ml/min und Klemmenspannungen von wahlweise +1,2, +2,5 beziehungsweise -1,2 V vorpolarisiert. Anschließend erfolgte ein Vergleich der Adsorptionsleistung einerseits der ungewaschenen sowie andererseits der mittels 0,02 M NaOH Lösung sowie reichlich bidestilliertem Wasser neutral gewaschenen und bei 120 °C für 24 h getrockneten, vorpolarisierten Kohlen mit frischer, un behandelter Aktivkohle.

Für Experimente in diskontinuierlicher Prozessführung wurden die Zellen mit trockener Aktivkohle befüllt und das System zunächst für 24 h mit der den organischen Kontaminanten enthaltender Elektrolytlösung stromlos bei einer hohen Flussrate von 60 - 65 ml/min äquilibriert, bis sich ein Adsorptionsgleichgewicht zwischen Aktivkohlepartikeln und Lösung eingestellt hatte. Erst nach Ablauf der 24 h starteten die elektrochemischen Experimente, wodurch eine Entkopplung zwischen stromloser Adsorption und Elektrosorption erreicht werden sollte, wohingegen es bei kontinuierlicher Betriebsweise zwangsläufig zu einer Überlagerung der Prozesse kam.

Die Durchführung der potentiostatischen Experimente glich im Wesentlichen dem unter Punkt 3.5.4. beschriebenen Ablauf, mit dem Unterschied, dass eine Klemmenspannung von +1,2 V im Adsorptionszyklus sowie -0,5 V im Desorptionszyklus für jeweils 60 min an die Zellen angelegt und nicht gegen das Potential einer Referenzelektrode polarisiert wurde. Das Bild links zeigt den experimentellen Aufbau einer Studie mit drei Filterpressenzellen in diskontinuierlicher Prozessführung.



Abbildung 26: Die Filterpressenzellen in Betrieb bei diskontinuierlicher Prozessführung

Am Ende eines jeden elektrochemischen Experiments in wahlweise kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Prozessführung wurde die gebrauchte Aktivkohle aus den Zellen entfernt und durch frische ersetzt.

Durch den Verzicht auf eine Referenzelektrode entzog sich das Potential der Arbeitselektrode einer direkten Kontrolle. Bei symmetrischen Elektroden verteilt sich das Potential gleichmäßig auf Arbeits- und Gegenelektrode. Faradaysche Nebenreaktionen können jedoch eine Potentialverschiebung erzwingen, um unterschiedliche Reaktionsraten an Anode und Kathode zu balancieren.^[151]

Zusätzlich kann es im Verlauf des elektrochemischen Experiments zu Modifikationen der Elektrodenoberfläche durch Oxidation des Kohlenstoffs und Entstehung funktioneller

Sauerstoffgruppen kommen.^[152]

Sauerstoffgruppen erhöhen den elektrischen Widerstand der Elektrode.^[153] Die Kapazität kann durch Reduktion der inneren Oberfläche aufgrund partieller Degradation der Kohlenstoffmatrix^[154] oder durch Bildung von blockierenden Wasserclustern^[155] um die funktionellen Sauerstoffgruppen verändert werden, was zu einer Asymmetrie der Elektroden führt und ebenfalls in einer ungleichen Potentialverteilung resultiert.

3.6.5. Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit partikulärer Elektroden

In einer Festbettelektrode bestehend aus granulierter Aktivkohle sind die Kontaktflächen zwischen den einzelnen Partikeln zumeist klein, so dass der Kontaktwiderstand der für die Leitfähigkeit der Schüttung maßgeblich Faktor ist.^[156]

Der Kontaktwiderstand setzt sich aus den beiden Anteilen Engewiderstand und Fremdschichtwiderstand zusammen, wobei letzterer z.B. durch Sauerstoffgruppen auf der Aktivkohleoberfläche verursacht wird. Der Engewiderstand R_E zwischen zwei Partikeln unter Annahme einer kreisförmigen Berührungsfläche kann nach Holm^[157] berechnet werden zu:

$$R_E = \frac{\rho}{\pi b}$$

ρ = spezifischer Widerstand

b = Holm Radius (\triangleq Kontakt Radius)

Bei einer rauen Oberfläche bilden sich aufgrund unterschiedlicher Höhenprofile der Partikel einzelne Mikrokontakte, so dass die wahre Kontaktfläche in der Regel deutlich kleiner ist als die scheinbare Kontaktfläche.

Eine Kompression der Partikel durch Ausübung eines äußeren Drucks p führt einerseits zu einer Vergrößerung bestehender Kontaktflächen, andererseits zu der Entstehung neuer Kontaktflächen, was in einer Reduktion des Engewiderstands und folglich in einer Zunahme der Leitfähigkeit des Partikelbetts innerhalb einer Filterpressenzelle im Vergleich zu einer losen Schüttung resultiert.^[158]

Die Zunahme der Leitfähigkeit ist bei elastischer Deformation proportional zu $p^{1/3}$, bei plastischer Verformung proportional zu $p^{1/2}$.^[159]

3.6.6. Potentialverteilung in partikulären Elektroden

Treten in einer Elektrolyt durchflossenen, partikulären Elektrode faradaysche i_f und/oder kapazitive i_k Ströme auf, muss sich der Strom in der flüssigen Phase i_L aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung $\nabla(j_B + j_L) = 0$ auf dem Weg durch das Partikelbett korrespondierend zu dem Stromkonsum der festen Phase zunehmend ausdünnen.

[152] Ania [2007], Cheng [2003], Frackowiak [2001], Gineys [2017], Hsieh [2002], Kangasniemi [2004], Rong [2005], Švancara [2001]

[153] Barton [1984], Binder [1964], Cohen [2013, 2015], Nian [2002, 2003], Pandolfo [2006], Polovina [1997], Tabti [2013]

[154] Bayram [2011], Chen [2013], Cohen [2013, 2015], Duan [2015], Gao [2017], Haro [2011], Tabti [2013]

[155] Ania [2007], Bandosz [2006], Bayram [2010, 2011, 2012], Considine [2001], Daifullah [2003], Dubinin [1966], Franz [2000], Karanfil [1999], Pendelton [2002], Salame [1999, 1999]

[156] Binaik [2010], Pandolfo [2010]

[157] Holm [1941]

[158] Barroso-Bogeat [2014], Noda [1966], Pandolfo [2010], Sánchez-González

[159] Bowden [1950], Schenk [1966]

$$\nabla j_L = A_V i_f + A_V i_k \text{ beziehungsweise mit } i_k = C_V \frac{\partial \varphi}{\partial t}$$

$$\nabla j_L = A_V i_f + A_V C_V \frac{\partial \varphi}{\partial t}$$

A_V = volumenspezifische Partikeloberfläche [cm^2/cm^3]

C_V = volumenspezifische Kapazität [$\mu\text{F}/\text{cm}^3$]

Die Stromdichte in der Partikelelektrode j_B sowie der Elektrolytlösung j_L kann ferner über das Ohmsche Gesetz unter Berücksichtigung der effektiven Leitfähigkeit κ_B und κ_L anstelle des Widerstands ausgedrückt werden:

$$-j_B = \kappa_B \nabla \varphi_B \text{ respektive } j_L = \kappa_L \nabla \varphi_L$$

Damit lässt sich eine Beziehung zwischen der Stromdichte der Elektrolytlösung und dem Elektrodenpotential $\varphi = \varphi_B - \varphi_L$ ableiten:^[160]

$$\Delta \varphi = \left(\frac{1}{\kappa_L} + \frac{1}{\kappa_B} \right) \nabla j_L = \left(\frac{1}{\kappa_L} + \frac{1}{\kappa_B} \right) \left(A_V i_f + A_V C_V \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right)$$

Abbildung 27 zeigt den vereinfachten, schematischen Aufbau einer Partikelelektrode mit Ableitungselektrode auf der Rückseite bei $x = 0$ sowie einer optionalen Referenzelektrode an der Front- respektive der Gegenelektrode zugewandten Seite des Betts wie sie in allen Experimenten im Rahmen dieser Arbeit Anwendung fand. Die rechte Seite der Abbildung charakterisiert die Potentialverteilung in beiden Phasen für den Fall, dass aufgrund einer elektrochemischen Reaktion ausschließlich faradaysche Ströme fließen.

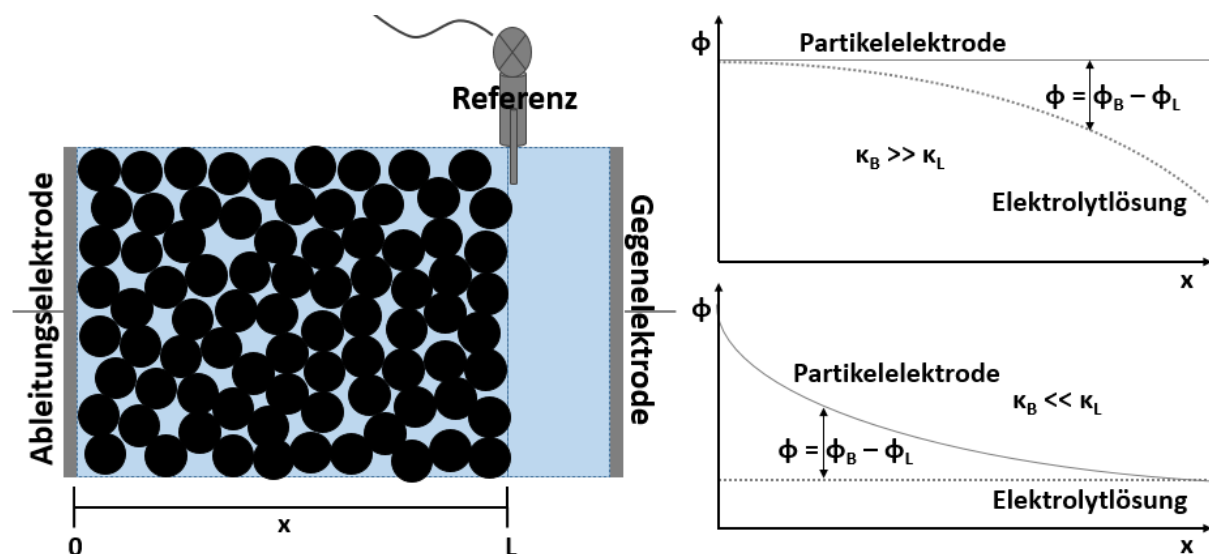


Abbildung 27: Potentialverteilung in einer partikulären Elektrode in Abhängigkeit von der Bett- respektive Elektrolytleitfähigkeit

Dargestellt sind die beiden für diese Arbeit relevanten Fälle, in denen sich die Leitfähigkeit beider Phasen deutlich unterscheidet. Die obere Graphik symbolisiert den Fall: Leitfähigkeit Partikelelektrode $\kappa_B \gg$ Leitfähigkeit Elektrolytlösung κ_L . Ein merklicher ohmscher Potentialabfall wird dabei nur in der Elektrolytlösung mit zunehmendem Abstand von der Referenz respektive in Zellen ohne Referenz von der Gegenelektrode registriert. Eine signifikante Potentialdifferenz zwischen fester und flüssiger Phase, gleichbedeutend mit einem für den Ablauf einer elektrochemischen Reaktion günstigen, das heißt großen Elektrodenpotential, liegt nur in einem schmalen

Bereich an der Frontseite der Partikelelektrode bei $x = L$ an. Umgekehrt liegt das große Elektrodenpotential für den Fall, dass die Leitfähigkeit des Elektrolyts die Leitfähigkeit der Partikelelektrode wesentlich übertrifft, in einem schmalen Bereich auf der der Gegenbeziehungsweise Referenzelektrode abgewandten Seite unmittelbar vor der Ableitungselektrode bei $x = 0$ an. Das für eine faradaysche Reaktion elektrochemisch nutzbare Bettvolumen ist somit in beiden Fällen begrenzt auf ein schmales Volumenelement an der Front- beziehungsweise Rückseite des Betts.^[161]

Armstrong^[162] berechnet die aktive Bettlänge für eine Massentransfer kontrollierte Reaktion, bei der gilt $\kappa_B \gg \kappa_L$, mit:

$$x_{\max} = \frac{2\kappa_L \Delta\varphi}{A_V i_{\text{eff}}}$$

$\Delta\varphi$ = für die Reaktion tolerable Potentialdifferenz

i_{eff} = effektive/tatsächliche Stromdichte

Für die eindimensionale Potentialverteilung in einer partikulären Elektrode bei kapazitiver Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht kann aus der Beziehung zwischen Stromdichte und Elektrodenpotential unter den Bedingungen, dass die Adsorption Massentransfer limitiert ist, keine faradayschen Reaktionen ablaufen, keine radialen Gradienten im Bett existieren, die Leitfähigkeit der Lösung konstant, die Leitfähigkeit der einen Phase deutlich größer ist als die Leitfähigkeit der anderen Phase sowie die differentielle Kapazität konstant ist folgender Ausdruck abgeleitet werden:^[163]

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \frac{1}{\left(\frac{1}{\kappa_L} + \frac{1}{\kappa_B}\right) A_V C_V} \frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}$$

Durch Einführung der charakteristischen Zeit τ_k der kapazitiven Aufladung:

$$\tau_k = \frac{A_V C_V L^2}{\kappa_G} = \frac{\rho_B C_M L^2}{\kappa_G}$$

κ_G = Gesamtleitfähigkeit des zwei phasigen Systems $\frac{1}{\kappa_G} = \frac{1}{\kappa_L} + \frac{1}{\kappa_B}$

C_M = massenspezifische Kapazität [F/g]

Lässt sich die Gleichung mit $\Phi = \frac{\varphi - \varphi_0}{\Delta U}$ und $X = x/L$ in ihrer dimensionslosen Form

schreiben: $\frac{\partial\Phi}{\partial \frac{t}{\tau_k}} = \frac{\partial^2\Phi}{\partial X^2}$

Eine Lösung obiger Differentialgleichung lautet:

$$\Phi = \frac{4}{\pi} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j}{(2j+1)} \exp\left(- (2j+1)^2 \frac{\pi^2 t}{4 \tau_k}\right) \cos\left((2j+1) \frac{\pi X}{2}\right)$$

Das zum Zeitpunkt $t/\tau_k = 0$ aufgeprägte Potential dringt mit wachsender Polarisationsdauer unter Abflachung des Gradienten in das Bett ein. Zum Zeitpunkt $t = \tau_k$ liegt eine weitestgehend homogene Potentialverteilung innerhalb des Betts vor.^[164]

Eine wichtige Kennzahl Potential gesteuerter Filterzellen ist die Grevillot Zahl G ^[165], die das Verhältnis der charakteristischen Zeit der kapazitiven Aufladung der Partikel zu der idealen Durchbruchzeit beschreibt: $G = \frac{\tau_k}{\tau_i}$

[161] Kreysa [1976]

[162] Armstrong [1968]

[163] Alkire [1983], Bán [1998], Eisinger [1990], Johnson [1971], Posey [1966]

[164] Alkire [1983], Card [1990]

[165] Grevillot [1989]

Die Grevillot Zahl sollte möglichst klein, das heißt der Zeitbedarf der kapazitiven Aufladung \ll als die ideale Durchbruchzeit gehalten werden, um den Beitrag der Elektrosorption zur Gesamtfilterleistung der Zelle optimal nutzen zu können.^[166]

Die ideale Durchbruchzeit nimmt proportional zu der Länge des Filterbetts zu, gleichzeitig skaliert die Zeitdauer der kapazitiven Aufladung mit L^2 . Für technische Anwendungen ist es daher unvorteilhaft, wenn die Flussrichtung der Lösung parallel zu dem elektrischen Feld verläuft, eine gekreuzte Anordnung von Elektrolyt- und Stromfluss wird bevorzugt, in der eine geringe Betttiefe in Strom- in Kombination mit einer großen Bettlänge in Lösungsrichtung eine schnelle kapazitive Aufladung und eine lange Durchbruchzeit ermöglicht.^[167]

Faradaysche Nebenreaktion sind möglichst zu vermeiden, infolge ihres Stromkonsums verlängern sie die charakteristische Zeit der kapazitiven Aufladung oder verhindern je nach Intensität das Eindringen des Potentials in tiefere Regionen des Betts.^[168]

3.7. Filterpressenzelle mit variabler Schichtdicke

3.7.1. Zielsetzung

Analysiert werden sollte der Stoffumsatz der Fe(II) \rightarrow Fe(III) Oxidation des Kaliumhexacyanoferrats mittels einer chronoamperometrischen Messung in Abhängigkeit von der aktiven Elektrodenfläche respektive Schichtdicke des Aktivkohlefestbetts.

3.7.2. Stoffumsatz und aktive Elektrodenfläche

Für den Elektrolysestrom i einer diffusionskontrollierten elektrochemischen Reaktion gilt:

$$i = zFD \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \text{ respektive mit } \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{(c_0 - c_s)}{\delta_N}$$

$$i = zFD \frac{(c_0 - c_s)}{\delta_N}$$

δ_N = Diffusionsschichtdicke

c_0, c_s = Ausgangskonzentration, Oberflächenkonzentration

Bei hinreichend guter Konvektion der Lösung ist die Diffusionsschichtdicke vor der Elektrodenoberfläche klein, so dass sich rasch eine stationäre Konzentrationsverteilung einstellen sollte. Hamann und Vielstich geben Einstellzeiten von 0,1 bis 1 s an.^[169]

Bei zeitlich konstanter Diffusionsschicht sowie hinreichend großer Überspannung ($c_s \rightarrow 0$, siehe hierzu 3.4.6.) erreicht der Elektrolysestrom einer Zelle als Grenzwert, den sogenannten Diffusionsgrenzstrom i_{lim} .

$$i_{lim} = zFD \frac{c_0}{\delta_N} \text{ respektive unter Verwendung des bereits aus Kapitel 2.2.5 bekannten}$$

Stoffübergangskoeffizienten $\beta = D/\delta_N$

$$i_{lim} = zF\beta c_0$$

Bei einer durchströmten, porösen Elektrode mit Schichtdicke L ist die Konzentrations-

[166] Bán [1998], Eisinger [1990]

[167] Bán [1998], Kreysa [1978]

[168] Eisinger [1990]

[169] Hamann [2005]

abnahme aufgrund des Reaktionsumsatzes entlang des Betts zu berücksichtigen.

$$i_B = zF\beta c_x$$

$$\text{Mit } c_x = c_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_B \beta A_V x}{u}\right)$$

A_V = Elektrodenfläche pro Zellvolumen

ε_B = Bettporosität

u = Fließgeschwindigkeit der Lösung durch das Bett

Substitution sowie Integration über die Bettlänge L ergibt:^[170]

$$I_B = zFc_0u \left[1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon_B \beta A_V L}{u}\right)\right]$$

Aus der Gleichung $c_x = c_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_B \beta A_V x}{u}\right)$ lässt sich darüber hinaus die aktive Elektrodenfläche A ableiten:

$$\text{Mit } \ln \frac{c_L}{c_0} = -\frac{\varepsilon_B \beta A_V L}{u} \text{ über } \frac{A_V L}{u} = \frac{\frac{A}{V} L \cdot A}{u \cdot A} = \frac{\frac{A}{V} V}{\dot{V}} = \frac{A}{\dot{V}}$$

\dot{V} = Volumenstrom

$$\text{folgt: } A = -\frac{\dot{V}}{\varepsilon_B \beta} \ln \frac{c_L}{c_0}$$

Desweiteren gilt die Relation:

$$\frac{I_{\max} - I}{I} = \frac{c_L}{c_0}$$

mit $I_{\max} = zFc\dot{V}$ zwischen Maximalstrom bei vollständigem Stoffumsatz, experimentell bestimmtem Strom, Konzentration der elektrochemisch aktiven Spezies nach Bettdurchfluss sowie der Ausgangskonzentration.^[171]

3.7.3. Die Zelle

Die Filterpressenzelle mit variabler Schichtdicke wurde in Zusammenarbeit mit der DFI Werkstatt neu entwickelt. Der Aufbau mit Graphitplatten als Stromkollektoren, Filterkammern gefüllt mit granulierter Aktivkohle als Festbettelektroden sowie Edelstahlplatten und Gewindestangen zur Verschraubung der Konstruktion ähnelt dabei dem Prinzip nach den Filterpressenzellen mit fester Schichtdicke aus Kapitel 3.6..

Die grundlegenden Unterschiede liegen einmal in der Richtung des elektrischen Felds parallel zur hydrodynamischen Durchflussrichtung sowie der Verwendung einer Ag/AgCl Referenzelektrode, die umfangreiche bauliche Veränderungen erforderlich machten. Die Zuleitung der Lösung erfolgte über einen Kanal in Edelstahl Abschluss-, PEEK Isolator- und Graphitplatte seitlich von unten in das Aktivkohlebett der Arbeitselektrode.

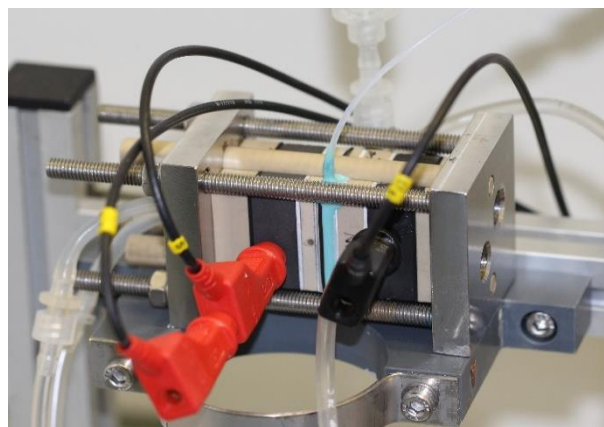


Abbildung 28: Filterpressenzelle mit variabler Schichtdicke, hier mit 5mm Kammer

Als Kammern fungierten PEEK Platten unterschiedlicher Stärke mit zentraler, zylindrischer Ausfräsung der Grundfläche $1,131 \text{ cm}^2$. Zusammen mit einer 0,5 mm Teflon-

[170] Fleischmann [1971], Pickett [1975]

[171] Tschöppe [2020]

dichtung ergaben sich variable Kammerhöhen/Schichtdicken von 2,5, 5, 7,5, 10, 15 und 20 mm. Begrenzt wurde das Aktivkohlebett Richtung Gegenelektrode durch ein 1 mm dickes Siebplättchen aus PEEK. Direkt dahinter wurde in einer separaten Kammer die Ag/AgCl Referenzelektrode mittels eines dünnen, flexiblen Kunststoffschlauchs mit an der Spitze eingeklebtem Magnesiumstäbchen als Fritte platziert. Die Ausleitung der Flüssigkeit erfolgte am oberen Rand dieser Kammer, wodurch eine vollständige Durchströmung des Aktivkohlebets unabhängig von der verwendeten Kammer/Schichtdicke ermöglicht werden konnte.

Zwischen Referenzelektrodenraum und Gegenelektrode bestehend aus einer Graphitplatte in Kombination mit einer zweiten Aktivkohle gefüllten Kammer befand sich eine Fumapem FS-975 PK Kationenaustauschermembran. Ein Schnitt durch die Zelle sowie eine Explosionszeichnung finden sich im Anhang unter AA3 und AA4.

3.7.4. Die Analytlösungen

Zur Gewährleistung hinreichend hoher Leitfähigkeit wurde als Hintergrundelektrolyt 1 M NaCl gewählt. Die Konzentration an $K_3[Fe(CN)_6]$ respektive $K_4[Fe(CN)_6]$ wurde auf 5 mM eingestellt.

3.7.5. Durchführung

Zur Charakterisierung der Zelle wurden zunächst zykl voltammetrische Messungen mit leeren Kammern, das heißt ohne Aktivkohlefüllung an Graphitelektroden durchgeführt. Hierzu wurde eine Mischung aus je 5 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ und $K_4[Fe(CN)_6]$ durch beide Halbzellen geleitet. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit Hilfe eines Autolab PGSTAT 100 Potentiostaten in ruhender Lösung. Es wurde ein Potentialvorschub zunächst in anodische Richtung mit Geschwindigkeiten von 10 respektive 20 mV/s in variierenden Potentialfenstern gewählt.

Zur Bestimmung des Stoffumsatzes in Abhängigkeit von der Dicke der Aktivkohleschicht in den Kammern wurde die anodische Oxidation des Fe(II) zu Fe(III) betrachtet.

Hierzu wurde eine $K_4[Fe(CN)_6]$ enthaltende NaCl Lösung mit einem Fluss von 2,85 ml/min mittels einer Ismatec Schlauchpumpe durch die Arbeitselektrodenhalbzelle geleitet, die Seite der Gegenelektrode durchströmte eine Lösung mit $K_3[Fe(CN)_6]$.

Vor Beginn der chronoamperometrischen Messung erfolgte eine stromlose 15 min Vorkonditionierung der Zelle. Anschließend an eine OCP Messung wurde eine schnelle Potentialrampe mit 500 mV/s auf das Zielpotential von wahlweise 0,4, 0,5 oder 0,6 V gegen die Ag/AgCl Referenzelektrode gefahren und das Zielpotential für 90 s gehalten.

Die in den Experimenten nach 90 s registrierten Ströme sind bei konstanter Ausgangskonzentration sowie Fluss abhängig von der aktiven Elektrodenfläche A und sollten demnach theoretisch mit wachsender Schichtdicke des Aktivkohlebets ansteigen. Es wurden mit den Aktivkohlemustern Hydrarffin CC spezial sowie Epibon A jeweils mindestens drei unabhängigen Einzelmessungen pro Kammerhöhe/Schichtdicke durchgeführt, wobei nach jeder Einzelmessung ein Austausch der Aktivkohle erfolgte.

Mit den magnetischen Partikeln erfolgten je 5 Messungen bei einer Schichtdicke des Partikelbetts von 5 respektive 10 mm.

3.8. Elektrochemische Modifikation der Aktivkohle

3.8.1. Zielsetzung

Studiert werden sollte die elektrochemische Modifikation der Oberfläche granulierter Aktivkohle in einer Festbettelektrode unter Strombelastung.

3.8.2. Durchführung

Die Experimente wurden an der unter 3.7.2. vorgestellten Filterpressenzelle mit einer Schichtdicke von 5 mm praktiziert. Als Elektrolyt diente beiden Halbzellen eine 0,1 M NaCl Lösung, welche bei einem Fluss von 1,75 ml/min mittels einer Ismatec 8-Kanal Schlauchpumpe durch die Zelle geleitet wurde. Die Aktivkohle-Festbett-Elektrode wurde dabei mittels eines Autolab PGSTAT 100 Potentiostaten wahlweise für 48 h mit +0,8, +1,2 respektive -2,5 V gegen eine Ag/AgCl Referenzelektrode polarisiert. Gleichzeitig sollte CO₂ als mögliches Produkt einer elektrochemischen Oxidation der Kohlenstoffpartikel durch Fällung als BaCO₃ aus Barytwasser nachgewiesen werden. Hierzu wurde das die Arbeitselektrodenhalbzelle bedienende Elektrolytreservoir während der Experimente kontinuierlich über ein Gasverteilungsrohr mit Stickstoff begast, um erzeugtes Kohlendioxid auszutreiben, anschließend wurde der Gasstrom durch eine Vorratsflasche mit Ba(OH)₂ geführt. Der Aufbau ist zu sehen in Abbildung 29.



Abbildung 29: Aufbau zum chemischen CO₂ Nachweis während der elektrochemischen Modifikation der Aktivkohle

Im Anschluss an die Polarisation erfolgte eine Analyse der Elementzusammensetzung der Partikeloberfläche sowie des Kohlenstoffbindungstyp mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).

3.9. Magnetisch stabilisierter Wirbelbettreaktor

3.9.1. Zielsetzung

Wie auch unter 3.7. sollte der Stoffumsatz der Fe(II) → Fe(III) Oxidation des Kaliumhexacyanoferrats mittels chronoamperometrischer Messung in einem Wirbelbettreaktor mit magnetischen Partikeln mit und ohne Stabilisierung mittels eines Magnetfelds untersucht und der Stoffumsatz respektive die detektierten Ströme sowie die daraus abgeleitete aktive Elektrodenfläche mit den Ergebnissen der Experimente an der Filterpressenzelle verglichen werden.

3.9.2. Der Reaktor

Der Wirbelbettreaktor inklusive Stabilisierung mittels zweier unabhängiger Helmholtz Spulen wurde durch Herrn André Tschöppe im Rahmen seiner Doktorarbeit am

Karlsruher Institut für Technologie mittels eines 3D-Druck Verfahrens entwickelt. Der Reaktor bestand aus einer äußeren sowie einer inneren zylindrischen Hohlkammer. Während die äußere Kammer als Gegenelektrodenraum fungierte, diente die innere Kammer mit einem Durchmesser von 1,9 cm sowie einer Höhe von 10 cm als Arbeitselektrodenraum der Aufnahme der magnetischen Partikel. Gegen- sowie Ableitungselektrode bestanden aus einem platinieren Titannetz mit einer Oberfläche im Falle der Ableitungselektrode von 4 cm². Zusätzlich verbaut wurde eine Ag/AgCl Referenzelektrode. Für eine detaillierter Beschreibung sowie Abbildungen des Reaktors sei auf die entsprechende Literatur verwiesen.^[172]

3.9.3. Durchführung

In Anlehnung an die Experimente in der Filterpressenzelle mit variabler Schichtdicke wurde eine 1 M NaCl 5 mM K₄[Fe(CN)₆] enthaltende Lösung mit einem Fluss von 2,85 ml/min durch den Arbeitselektrodenraum geleitet, die Gegenelektrode wurde korrespondierend mit 5 mM K₃[Fe(CN)₆] in 1 M NaCl durchspült. Der Stoffumsatz der anodischen Oxidation respektive der resultierende Strom wurde in jeweils 3 chronoamperometrischen Messungen bei 0,4 respektive 0,6 V gegen die Ag/AgCl Referenz einmal bei leerem Reaktor (ohne magnetische Partikel), mit 3 g magnetischen Partikeln ohne Stabilisierung sowie mit 3 g Partikeln und magnetischer Stabilisierung (20 mT) bestimmt.

Aufgrund starker Auflösungserscheinungen der magnetischen Partikel auf Basis der Hydriffin CC spezial Aktivkohle musste auf eine andere Charge magnetischer Partikel des Fraunhofer Instituts ausgewichen werden. Diese Partikel wurden über ein alternatives Herstellungsverfahren durch Trocknung eines Slurries aus Wasser Kuraray YP-50F Aktivkohle, Leitruß, Magnetit Nanopartikeln, Carboxymethylcellulose sowie Lösungs-Styrol-Butadien-Kautschuk (SSBR) mit anschließendem mechanischem Zerkleinern und Sieben der Bruchstücke generiert. Die erhaltenen Partikel waren von polymorpher nicht sphärischer Gestalt, mit einem mittleren Durchmesser von 175 µm, bei einer Dichte von 2 g/cm³.^[173] Alle in Kapitel 4.7. vorgestellten Ergebnisse beruhen auf der Verwendung der Partikel auf Basis der Kuraray YP-50F Aktivkohle.

4. Ergebnisse

4.1. Analytik

4.1.1. Rasterelektronenmikroskopische Bilder

Rasterelektronenmikroskopische Bilder der granulierten Aktivkohlemuster Hydriffin CC spezial sowie Epibon A werden in den Abbildungen 30 und 31 dargestellt. Gut zu erkennen sind die teilweise scharfen, an Schieferplatten erinnernden, Kanten sowie einige super Makroporen der Granulen. Die Mikrostruktur lässt sich aufgrund der unzureichenden Vergrößerung nicht erkennen.

Die Purechem Ecomite Elektrode (Abb. 32) präsentierte eine Oberfläche bestehend aus mutmaßlich Aktivkohlesplittern in einer Größe von einigen hundert Nanometern bis maximal etwa 10 µm, es lassen sich keine Hinweise auf die Verwendung zusätzlicher Komponenten in Form eines Binders identifizieren.

Die Aufnahmen der eigenen, beschichteten respektive kalandrierten Elektroden (Abbildung 33, 34) zeigen im Falle der beschichteten Elektrode eine deutlich profilierte Oberfläche, wohingegen die kalandrierte Elektrode oberflächlich eher der glatten Purechem Ecomite Elektrode ähnelt, wenn auch mit Einschlüssen größerer Aktivkohlepartikel. Neben den Aktivkohlesplittern lassen sich unter Vergrößerung deutlich Agglomerate des Leitruß mutmaßlich in Verbindung mit dem jeweiligen Binder erkennen, die im Falle der kalandrierten Elektrode gut 50 % der gesamten Elektrodenoberfläche bedeckten.

Makroskopisch weisen die magnetischen Partikel in Abbildung 35 eine annähernd sphärische Gestalt auf, die Oberfläche erinnert jedoch sehr stark an die raue Oberfläche der eigenen beschichteten Elektrode. Auch im Falle der magnetischen Partikel sind neben den Aktivkohlesplittern nanoskalige Agglomerate aus mutmaßlich Leitruß, den Magnetit Nanopartikeln und den verwendeten Bindern auffällig.

Weitere Bilder einer gebrauchten Purechem Ecomite Elektrode sowie Hydriffin mod und Epibon mod Aktivkohle finden sich im Anhang unter AA5 – AA7. Weder durch Strombelastung im Falle der gebrauchten Purechem Ecomite Elektrode noch durch die thermische Modifikation lassen sich signifikante Veränderungen der Oberfläche registrieren. Einschränkend muss allerdings Erwähnung finden, dass die unzureichende Vergrößerung möglicherweise vorhandene Modifikationen im Bereich der Mikro- und Mesoporen nicht erkennen lässt.

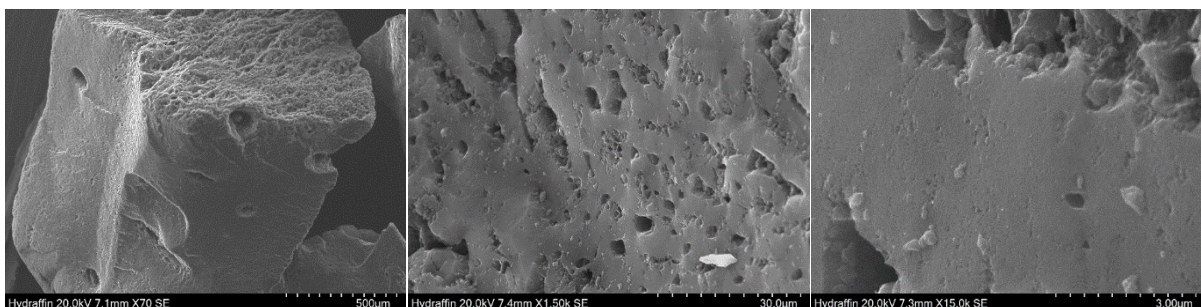


Abbildung 30: Hydriffin CC spezial

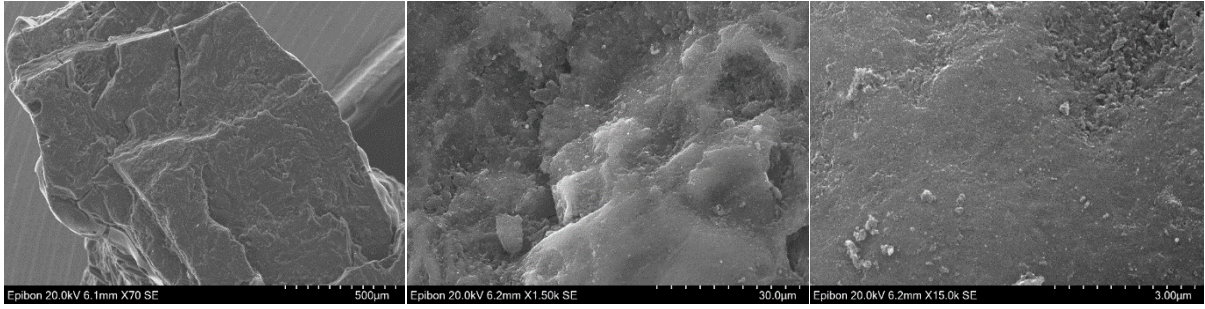


Abbildung 31: Epibon A

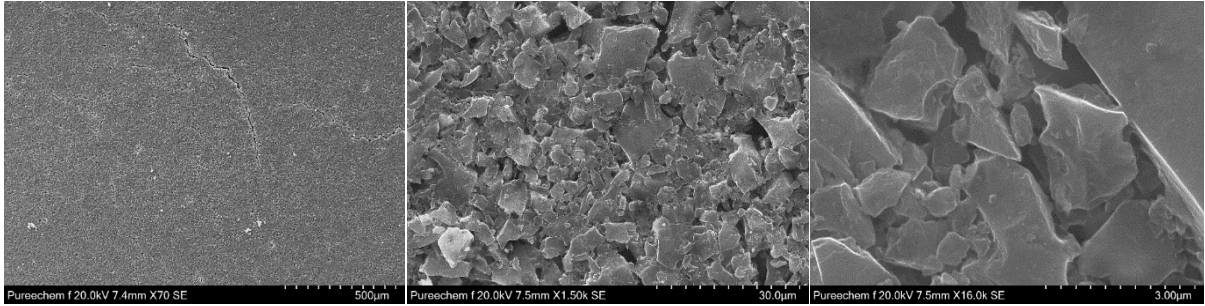


Abbildung 32: Purechem Ecomite

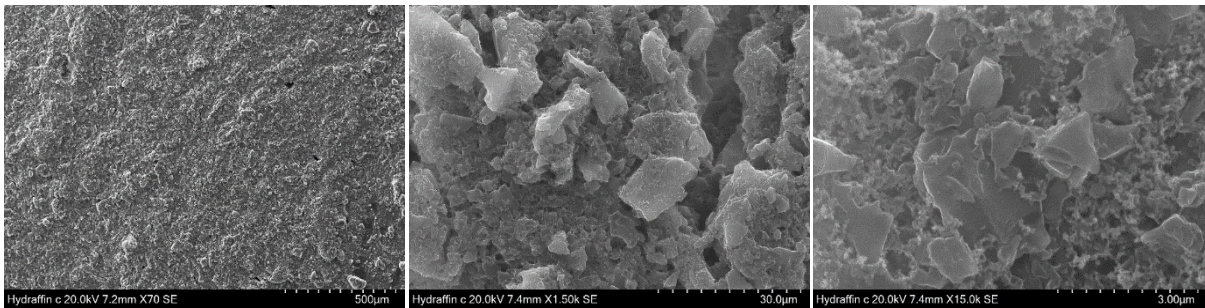


Abbildung 33: Beschichtete Elektrode

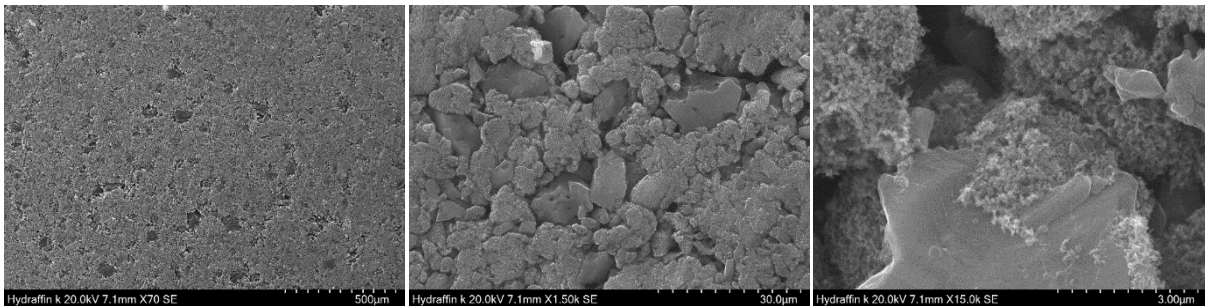


Abbildung 34: Kalandrierte Elektrode

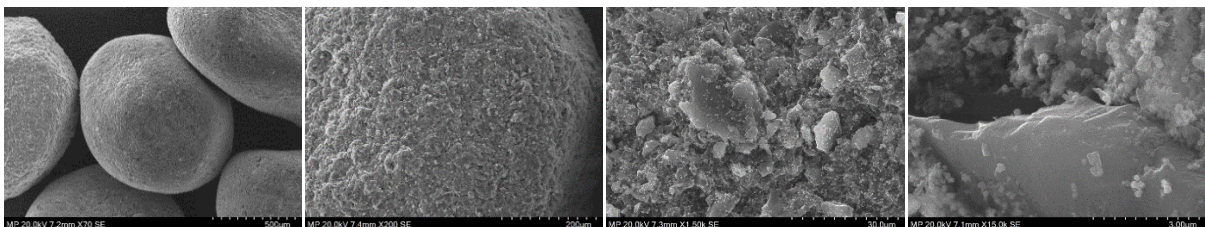


Abbildung 35: Magnetische Partikel

4.1.2. Gasisothermen

Die isotherme N₂ Adsorption an Hydriffin CC spezial, Hydriffin mod, Alcarbon sowie Hydriffin 30N Aktivkohlemustern lässt sich nach IUPAC Definition dem Typ I(a) zuordnen, charakteristisch für Materialien hauptsächlich bestehend aus Ultramikro- sowie schmalen Supermikroporen bis 1 nm.

CNR115 wies eine relativ breite Porenverteilung im Bereich der Ultramikro- bis schmalen Mesoporen auf, die Isotherme lässt sich am ehesten als Typ I(b) kategorisieren.

Die Adsorptionsisothermen der Muster Epibon A, Epibon mod, AF5, F300 und PK 1-3M können als Typ I(a) – H4 klassifiziert werden. Neben einem signifikanten Anteil an Ultra- und schmalen Supermikroporen, deuten die Hysteresen auf eine komplexe Porenstruktur bestehend aus Supermikroporen sowie engen Mesoporen hin, wobei der Mesoporen Anteil bei Epibon A sowie Epibon mod am größten, bei AF5 am geringsten ausfiel.

Das Graphenpulver bestand aus agglomerierten Graphennanoplättchen, die Zuordnung der gemessenen Isotherme ist nicht uneindeutig. Denkbar wäre eine Klassifizierung als Typ 2 mit einer konsekutiven Mono-/Mehrschichtadsorption an einer nicht- respektive makroporösen Oberfläche. Dagegen spricht der sehr steile Anstieg der Isotherme bei niedrigen Relativdrücken, so dass eine Kombination aus Typ I(a) und Typ III kennzeichnend für ein mikro-/makroporöses System mit divergierenden Adsorptionseigenschaften angenommen werden kann.

Die Gesamtporenvolumina der Aktivkohlemuster bestimmt mittels DFT bewegten sich mehrheitlich in einer Spanne zwischen 500 – 750 cm³/g, eine Abweichung nach oben zeigten CNR115 sowie Graphen, die hauptsächlich ultramikroporösen Muster Alcarbon und Hydriffin 30N offenbarten geringere kumulierte Porenvolumina.

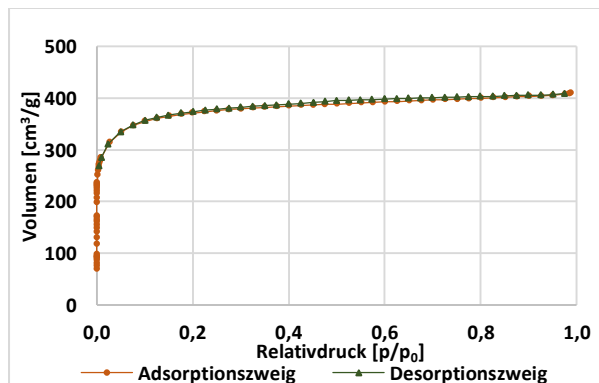


Abbildung 36: Isotherme Hydriffin CC spezial

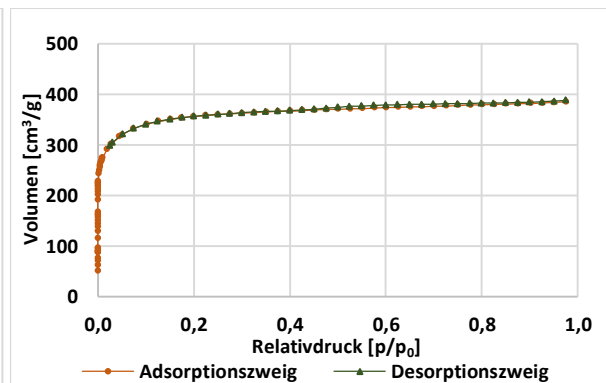


Abbildung 37: Isotherme Hydriffin mod

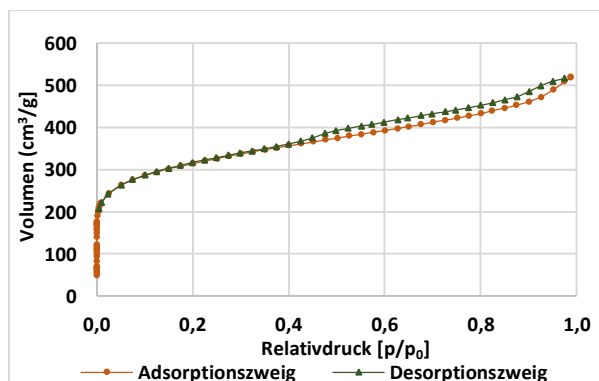


Abbildung 38: Isotherme Epibon A

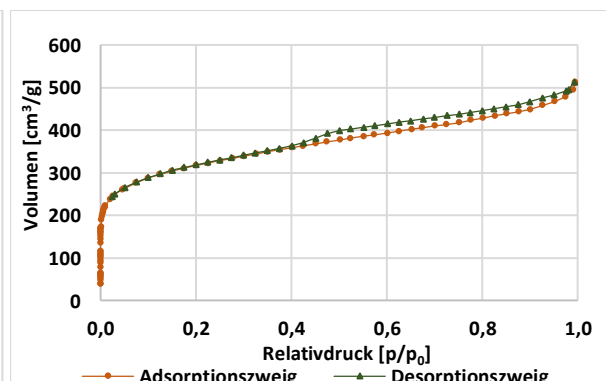


Abbildung 39: Isotherme Epibon mod

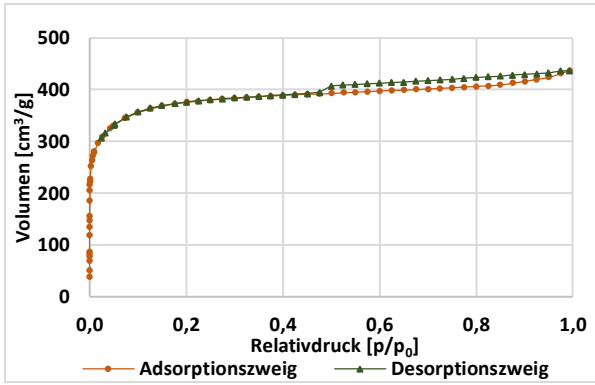


Abbildung 40: Isotherme AF5

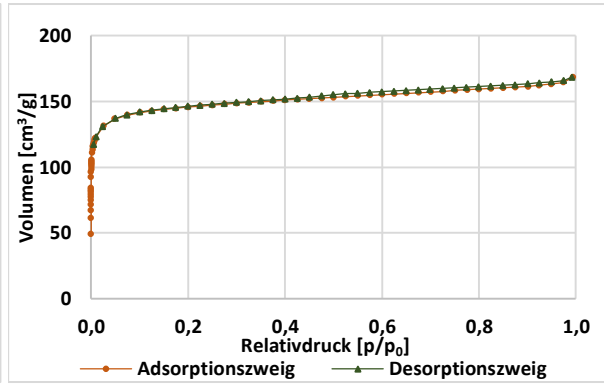


Abbildung 41: Isotherme Alcarbon

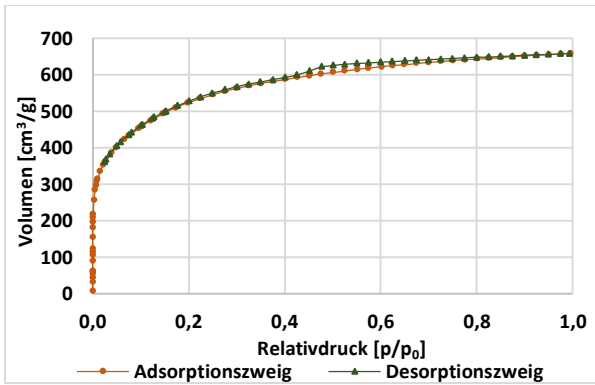


Abbildung 42: Isotherme CNR115

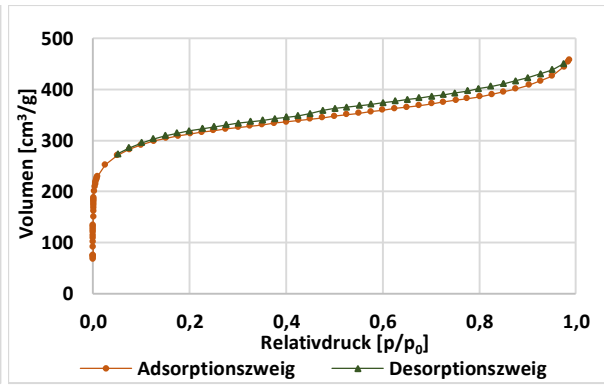


Abbildung 43: Isotherme F300

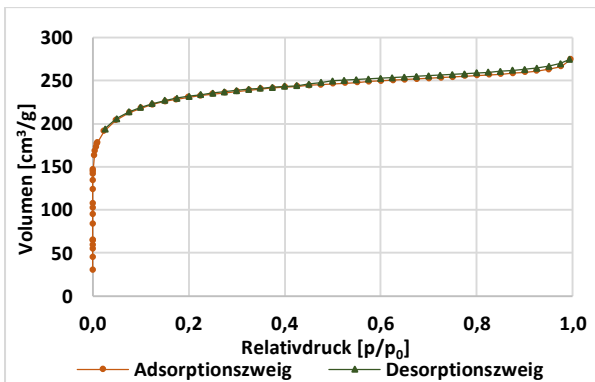


Abbildung 44: Isotherme Hydriffin 30N

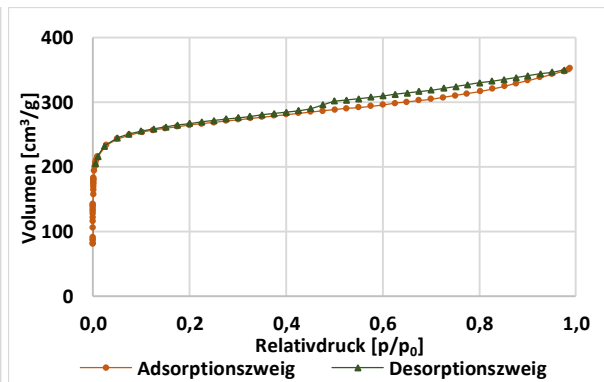


Abbildung 45: Isotherme PK 1-3M

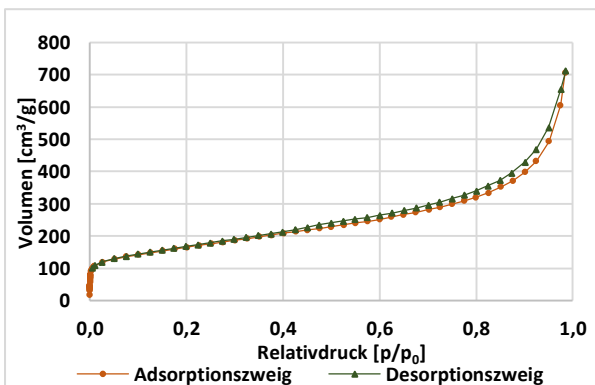


Abbildung 46: Isotherme Graphen

Abbildungen zur Porengrößenverteilung der einzelnen Muster kalkuliert nach der DFT Methode finden sich im Anhang unter AA8 – AA18.

4.1.3. XPS Analysen

Sauerstoffgruppen, insbesondere Carboxylgruppen haben einen wesentlichen Einfluss auf die Adsorptionseigenschaften einer Aktivkohle. Mittels der XPS Analysen soll der Sauerstoffanteil der Kohlenoberfläche bestimmt und in den nachfolgenden Kapiteln in Zusammenhang mit den beobachteten Adsorptionsleistungen gebracht werden.

Alle untersuchten, unbehandelten Aktivkohleproben wiesen einen signifikanten Sauerstoffanteil der Oberfläche zwischen circa 6 und 12 % auf, die zugehörigen Spektren finden sich im Anhang unter AA19 bis AA22.

Der Sauerstoffanteil der Oberfläche lag bei Epibon A Kohle insgesamt betrachtet höher als bei Hydriffin CC spezial, während Epibon A jedoch weitüberwiegend monooxygenierte Kohlenstofffunktionalitäten trägt, wurde bei Hydriffin CC spezial darüber hinaus ein merklicher Anteil bioxygenierten Kohlenstoffs des Carboxyl-Typs detektiert

Für die Aktivkohlepulverproben wurden einheitlich etwas niedrigere Sauerstoffanteile als bei den korrespondierenden granulierten Proben dokumentiert, ein Hinweis auf einen Gradienten im Grad der Aktivierung von außen in das Innere des Korns.

Die thermische Modifikation führte zu einer signifikanten Abnahme des Sauerstoffanteils der granulierten Proben, wobei mono- sowie bioxygenierte Gruppen in ähnlichem Umfang reduziert wurden.^[174] Die nachfolgende Pulverisierung der thermisch modifizierten Aktivkohle nivellierte diesen Effekt leicht, der Sauerstoffanteil war höher als bei den granulierten Proben. Die Modifikation erfolgte wie auch die Aktivierung tendenziell eher oberflächlich, es konnten nicht alle Bereiche im Inneren des Aktivkohlekorns gleichermaßen reduziert werden.

Die XPS Spektren der selbst mittels Beschichtung produzierten Elektroden belegten einen hohen Sauerstoffanteil der Oberfläche von circa 25 % aufgrund der Verwendung der Carboxymethylcellulose als Binder. Im Falle der kalandrierten Elektrode war der Sauerstoffanteil mit knapp unter 3 % deutlich reduziert, dafür ließ sich der Einsatz des Binders PTFE durch einen etwa 18 %igen Fluor Anteil nachweisen.

XPS Analysen der Purechem Ecomite Elektrode identifizierten einen hohen Sauerstoffanteil der Oberfläche von über 13 %. Bei den funktionellen Sauerstoffgruppen handelte es sich überwiegend um monooxygenierten Kohlenstoff. Neben dem Hauptbestandteil Kohlenstoff konnten keine weiteren Elemente detektiert werden.

Eine zusätzliche EDX Messung ergab keine Hinweise auf das Vorhandensein weiterer Elemente, insbesondere nicht auf Fluor, ebenso ließ sich mittels einer röntgendiffraktometrischen Analyse einzig Kohlenstoff gesichert identifizieren, so dass die Verwendung der zur Herstellung von Elektroden zum Zwecke der kapazitiven Deionisation üblicherweise zum Einsatz kommenden Binder PVDF und PTFE für die Purechem Ecomite Elektroden ausgeschlossen werden kann, möglicherweise wurden die Elektroden gesintert, um ihre mechanische Stabilität zu erlangen.

4.1.4. Zeta-Potential Bestimmung

Die Oberflächenladung eines Aktivkohlepartikels wird maßgeblich bestimmt durch die funktionellen Sauerstoffgruppen. Saure Gruppen des Carboxyl- sowie Phenyl-Typs liegen im sauren pH-Bereich ungeladen, im basischen pH-Bereich hingegen deprotoniert, das

[174] Considine [2001], Karanfil [1999], Mahajan [1980], Menéndez [1996]

heißt negativ geladen vor. Andererseits können die Lewis basischen Basalebene der Graphenschichten sowie basische Oberflächengruppen im sauren pH-Bereich Protonen aufnehmen, was zu einer positiven Oberflächenladung führt.

Man erkennt eine starke pH-Abhängigkeit des Zeta-Potentials aller Aktivkohleproben. Im basischen pH-Bereich konnten deutlich negative Zeta-Potentiale gemessen werden, ein Hinweis auf das Vorliegen einer negativ geladenen Partikeloberfläche. Im sauren pH-Bereich resultierten positive Zeta-Potentiale, die auf eine positiv geladene Partikeloberfläche hindeuten. Der isoelektrische Punkt (IEP) lag bei allen Proben weit im sauren pH-Bereich, wobei drei Gruppen zu identifizieren waren. Gruppe eins Alcarbon, Epibon und F300 mit einem IEP bei pH \sim 4,5, PK 1-3M mit einem IEP von knapp unter 4 und Gruppe drei mit Hydriffin und einem IEP bei einem pH-Wert knapp über 3. Aufgrund der Zugabe von Chloridionen in Form von HCl zwecks pH Einstellung, muss die mögliche spezifische Adsorption von Cl^- Berücksichtigung finden, so dass definitionsgemäß vom IEP und nicht vom Ladungsnullpunkt (PZC) der Kohlen zu sprechen ist, der pH_{PZC} ohne spezifische Adsorption liegt mutmaßlich bei leicht höheren Werten.^[175]

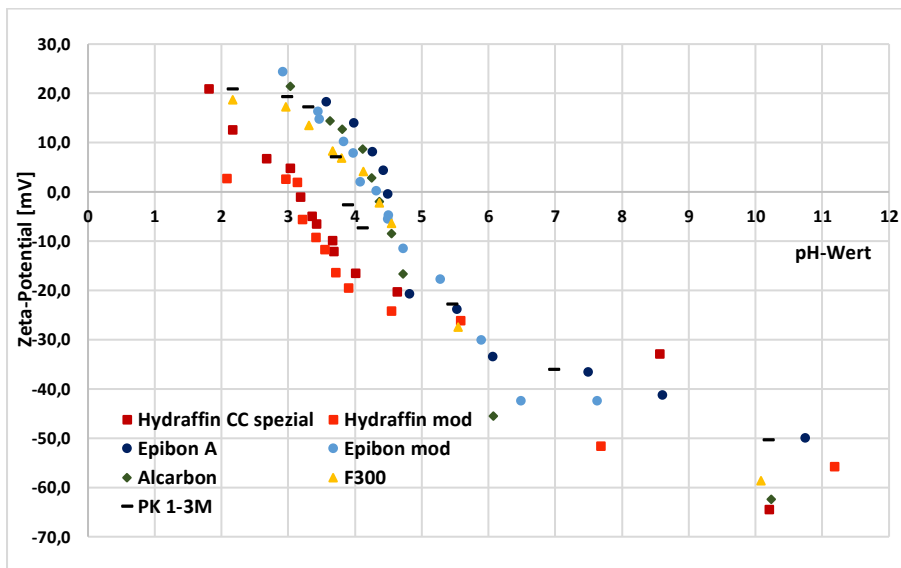


Abbildung 47: Zeta-Potentiale verschiedener Aktivkohlemuster

Insgesamt zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung mit Messungen anderer Autoren hinsichtlich der Lage des IEP sowie der Verschiebung des Zeta-Potentials von positiven zu negativen Werten unter Variation des pH-Werts vom sauren in den basischen Bereich bei verschiedensten Kohlenstoff basierten Proben.^[176]

Eine vorsichtige Bewertung der Ergebnisse lässt folgendes Szenario als wahrscheinlich erscheinen: Im stark sauren pH-Bereich waren alle sauren Oberflächengruppen protoniert, die Oberflächenladung wurde dominiert durch die Lewis basischen Basalebene und basische Gruppen. Im pH-Bereich zwischen circa 3 und 5 erfolgte eine sukzessive Deprotonierung der basischen Gruppen sowie der sauren Gruppen des Carboxyl-Typs, die Oberflächenladung wandelte sich von positiv zu negativ. Bei weiterer Erhöhung des pH-Werts wurden die Basalebene, sowie weitere saure und basische Gruppen deprotoniert. Im stark basischen pH-Bereich erfolgt dann die Deprotonierung

[175] Müller [1994]

[176] Anielak [2011], Julien [1998], Saha [2001], Song [2010], Xiao [2005]

der Gruppen des Phenyl-Typs, so dass die Oberfläche mit steigendem pH-Wert sukzessive mehr negative Ladung trägt.

Signifikante Unterschiede zwischen den thermisch modifizierten und nicht modifizierten Proben ließen sich nicht erkennen, obwohl eine reduzierte Anzahl saurer Oberflächengruppen den pH_{PZC} und folglich auch den IEP theoretisch zu höheren/basischeren Werten verschieben sollte.^[177]

4.1.5. Zusammenfassung Analytik

Tabelle 2 fasst die im Rahmen der analytischen Untersuchungen der einzelnen Aktivkohlemuster erhaltenen Daten kompakt zusammen.

Tabelle 2: Übersicht eigene Analytik

Hersteller Muster	BET [m ² /g]	DFT [m ² /g]	Porenvol. [cm ³ /g]	Porosität	pH	Sauerstoff- anteil [%]
Cabot Norit CNR 115	1893	1686	0,977	mikro-meso	6,4	7,3
Cabot Norit PK 1-3 M	1229	1189	0,504	mikro-meso	8,9	
Chemviron F300	1158	1250	0,647	meso-mikro	8,1	8,8
Donaucarbon Alcarbon 12,6	573	639	0,236	mikro	8,1	8,5
Donaucarbon Epibon A	1136	1198	0,753	meso-mikro	8,1	12
Donaucarbon Epibon mod	1153	1124	0,691	meso-mikro	8,7	4,7
Donaucarbon Hydriffin CC	1415	1494	0,583	mikro	7,4	8,6
Donaucarbon Hydriffin mod	1363	1798	0,584	mikro	8,3	2,7
Donaucarbon Hydriffin 30N	867	932	0,380	mikro	7,3	5,7
Lanxess Lewatit AF5	1426	1411	0,614	mikro-meso	7,6	7,5
Alfa Aesar Graphen	588	575	0,900	mikro-makro		6,2

4.2. Adsorption ohne Potentialeinfluss

4.2.1. Adsorptionsisothermen

4.2.1.1. Übersicht

Vergleichend dargestellt in den Abbildungen 48 und 49 ist die pH-Wert abhängige Adsorption von respektive Beladung mit Essigsäure der Aktivkohlemuster Hydriffin CC spezial sowie Epibon A aus 0,1 M NaCl Lösung. Aufgetragen wurde dabei die im Gleichgewicht nach 48 h in Lösung gefundene Konzentration der Essigsäure (c^0) gegen die aus Ausgangs- und Gleichgewichtskonzentration berechnete Beladung der Aktivkohle in mg Essigsäure pro g Aktivkohle.

Deutlich zu erkennen ist, während im sauren pH-Bereich (pH 3,1) bereits bei moderaten Gleichgewichtskonzentrationen höhere Beladungen der Aktivkohlemuster erzielt werden konnten, fand im basischen pH-Bereich nahezu keine Adsorption statt. Diese Beobachtung deckt sich mit Resultaten verschiedener anderer Autoren zur Adsorbierbarkeit aliphatischer sowie aromatischer Carbonsäuren an Kohlenstoff basierten Adsorbentien.^[178]

[177] Ania [2007], Bayram [2010, 2011], Gao [2015], Gineys [2017], Radovic [1997]

[178] Adhoum [2004], Ayranci [2005, 2005], Cañizares [2004], Chern [2001], El-Sayed [2004], Franz [2000], Haghseresht [2002], McCreary [1980], Müller [1980]

Chemische Ladungsträger auf der Aktivkohleoberfläche beeinflussen die Adsorption^[179], im sauren pH-Bereich ist die Oberfläche entweder durch Protonierung basischer Oberflächenfunktionalitäten und/oder H⁺-Adsorption der Basalebene positiv geladen, es herrschen neben den stets vorhandenen attraktiven dispersiven Wechselwirkungen Ion-Dipol Wechselwirkungen zwischen der Kohlenstoffoberfläche und der zwar elektrisch neutralen aber stark polaren Carboxylfunktion der Carbonsäure auf der einen sowie hydrophobe Wechselwirkungen zwischen dem unpolaren Rest der Carbonsäure und den Basalebene auf der anderen Seite. Im basischen pH-Bereich liegt die Carbonsäure in ihrer ionischen Form vor, im Falle der Essigsäure als Acetat, während die Aktivkohleoberfläche aufgrund ihrer sauren Gruppen ebenfalls negativ geladen ist. Zwischen den negativen Ladungen auf der Oberfläche der Kohle und den Acetationen herrscht eine stark repulsive, elektrostatische Wechselwirkung, welche einer effektiven Adsorption entgegensteht. Essigsäure folgt somit allgemeinen Findungen einer besseren Adsorbierbarkeit der molekularen im Vergleich zu der ionischen Form.^[180]

Im schwach sauren pH-Bereich (pH ~ 5,7) lag die Beladung zwischen diesen beiden Extremen, die Kohlenoberflächen waren partiell negativ geladen, die Essigsäure partiell aber nicht vollständig deprotoniert. Ein wichtiger Parameter neben dem pK_S-Wert der Carbonsäure stellt dabei der Ladungsnullpunkt (PZC) der Aktivkohleoberfläche dar.^[181] Ohne diesen Punkt exakt zu kennen, einen Hinweis auf die Lage gibt die Bestimmung des isoelektrischen Punkts (IEP) im Rahmen der Zeta-Potentialmessungen, lässt sich die generalisierende Aussage treffen, liegt der pH-Wert der Lösung unterhalb des pH_{PZC} der Kohle dominieren attraktive Wechselwirkungen, je weiter der pH-Wert der Lösung über dem pH_{PZC} der Kohle liegt, desto mehr kommen repulsive elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und den Carbonsäureanionen zum Tragen.

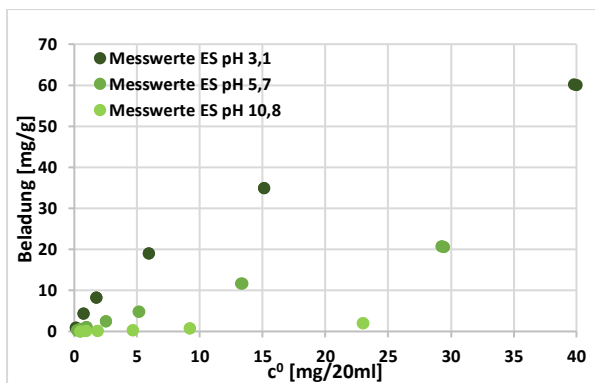


Abbildung 48: Hydraffin CC spez., Adsorption aus

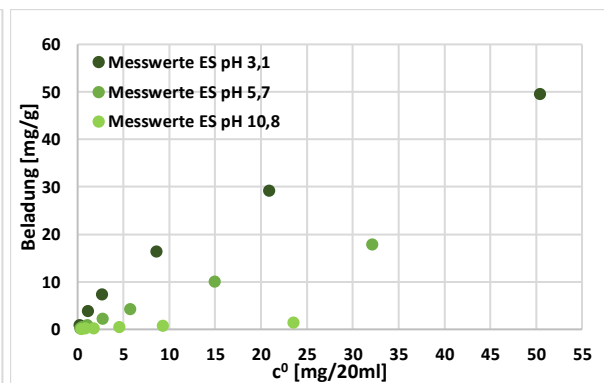


Abbildung 49: Epibon A, Adsorption aus saurer, saurer, schwach saurer, basischer 0,1 M NaCl Lösung schwach saurer, basischer 0,1 M NaCl Lösung

Ein ähnliches Muster ließ sich auch bei der Adsorption von Ameisensäure sowie Capronsäure erkennen, wobei die Beladung bei gleicher Ausgangskonzentration im Falle der Ameisensäure generell niedriger als bei Essigsäure ausfiel, wohingegen mit Capronsäure auffällig höhere Beladungen erzielt werden konnten.

Im schwach sauren pH-Bereich bis zu einer Ausgangskonzentration von 100 mg/20 ml

[179] Kastening [2005]

[180] Badosz [2006], Çeçen [2012]

[181] Worch [181]

und im basischen pH-Bereich bis 25 mg/20 ml wurde Capronsäure nahezu vollständig adsorbiert, hierbei machte sich der unpolare Rest aus 5 Kohlenstoffatomen und daraus resultierend die erheblich geringere Löslichkeit in Wasser respektive die dispersive und die hydrophobe Wechselwirkung zwischen den Basalebene der Graphenschichten und dem unpolaren Rest der Capronsäure bemerkbar (vergleiche hierzu die Regeln von Lundelius und Traube).

Hydriffin CC spezial besitzt im Vergleich zu Epibon A eine etwas größere BET Oberfläche und besteht zudem überwiegend aus Mikroporen, woraus sich die etwas höhere Beladung bei gleicher Ausgangskonzentration der Essigsäure im sauren sowie schwach sauren pH-Bereich erklärt.^[182]

4.2.1.2. Isothermen in saurer NaCl Lösung

In den Abbildungen 50 und 51 werden die Ergebnisse dreier Messreihen Hydriffin CC spezial plus Essigsäure sowie Epibon A wahlweise plus Essigsäure oder plus Ameisensäure in saurer 0,1 M NaCl Lösung zusammen mit den Freundlich, Langmuir und Sips (Langmuir-Freundlich) Isothermen gezeigt.

Abbildung 51 unterstreicht dabei obige Aussage, dass bei gleicher Ausgangskonzentration mit Essigsäure höhere Beladungen der Aktivkohle zu erzielen waren als im Falle der Ameisensäure. Maßgebliche Triebkraft der Adsorption scheinen somit weniger Wasserstoffbrückenbindungen und/oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Sauerstoffgruppen auf der Aktivkohleoberfläche und der Carboxylfunktion der Carbonsäuren als vielmehr Dispersionswechselwirkungen und im Falle längerer, unpolarer Reste hydrophobe Wechselwirkungen zu sein.^[183]

Die experimentellen Daten lassen sich am besten mit Sips Isothermen beschreiben. Allerdings handelt es sich dabei um „artifizielle“ Isothermen. Ausgehend von einer gestützt auf die vorhandenen Literaturangaben geschätzten maximal möglichen Beladung der Aktivkohle q_{\max} von 200 mg pro Gramm im Falle der Essigsäure respektive 150 mg bei Ameisensäure wurden die Parameter β und n iterativ angepasst. Der Informationsgehalt dieser Isothermen ist, abgesehen von dem wenig überraschenden Ergebnis, dass mit Einführung des Heterogenitätsparameters n die Adsorption an einer heterogenen Aktivkohleoberfläche mit energetisch nicht gleichwertigen Adsorptionsplätzen besser dargestellt werden kann als mit einer für homogene Oberflächen konzipierten Langmuir Isotherme, gering, weshalb im weiteren Verlauf des Kapitels auf die Darstellung von Sips Isothermen verzichtet wird.

Die Langmuir Isotherme beschreibt die experimentellen Daten ausschließlich bei niedrigen Ausgangskonzentrationen der Carbonsäure zufriedenstellend, die Beladung bei höheren Konzentrationen wird nur unzureichend abgebildet. Ursache sind die aus der Regressionsanalyse erhaltenen zu niedrigen Werte der maximal erreichbaren Beladung q_{\max} , denen die Isothermen entgegenstreben. Dieses Problem wird in den Isothermen Langmuir* durch Verzicht auf die besonders fehleranfälligen Werte bei niedrigen Ausgangskonzentrationen in der linearen Regression teilweise gelöst. Mit den nun realistischeren Maximalbeladungen lassen sich die experimentellen Daten deutlich

[182] Ania [2007], Aranovich [2001], El-Sayed [2004], Porada [2012, 2013], Zhou [2006]

[183] El-Sayed [2004]

besser beschreiben, allerdings wird durch die Auswahl der Daten nicht nur q_{\max} sondern auch die Variable $\beta = k_A/k_D$ beeinflusst, so dass ein Vergleich Messreihen übergreifend nur sehr eingeschränkt möglich ist.

Am robustesten zeigt sich die Freundlich Isotherme. Die drei zugrunde liegenden Regressionsgeraden haben ein Bestimmtheitsmaß von $\geq 0,99$. Abgesehen von der jeweils höchsten Ausgangskonzentration (200 mg/20 ml), bei der einsetzende Sättigungseffekte der Oberfläche nur unzureichend berücksichtigt werden, lassen sich die experimentellen Daten gut durch die Freundlich Isothermen abbilden.

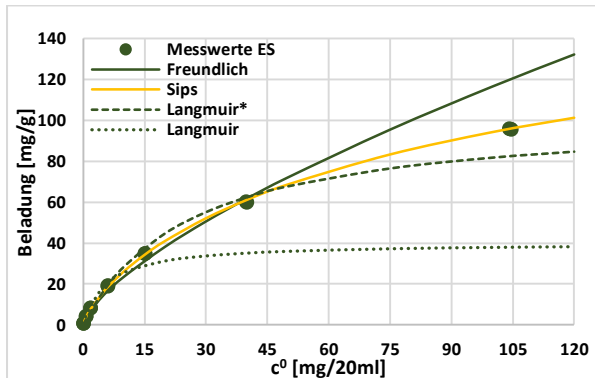


Abbildung 50: Isothermen Hydrarffin CC spez., Essigsäure, 0,1 M NaCl, pH 3,1

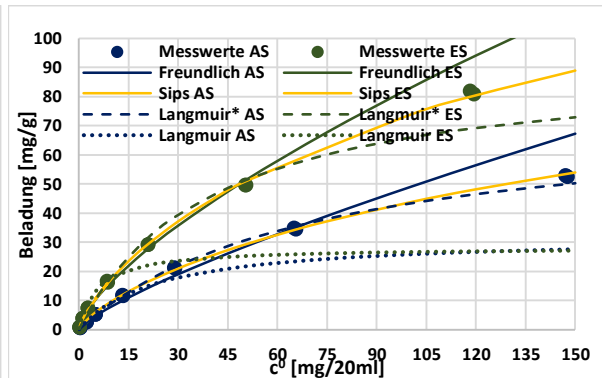


Abbildung 51: Isothermen Epibon A, Ameisensäure, Essigsäure, 0,1 M NaCl, pH 3,1

Obwohl die Freundlich Isotherme weder den linearen Bereich sehr niedriger Konzentrationen noch hohe Konzentrationen im Bereich der zu erwartende Beladungsmaxima exakt abzubilden vermag, wird sie bei der Adsorption aus wässriger Lösung insbesondere an Aktivkohle im mittleren Konzentrationsbereich als Standardmodell zur Charakterisierung der Adsorptionsprozesse verwendet.^[184]

Ein Vergleich der Freundlich Koeffizienten K_F zwischen den verschiedenen Messreihen lässt Rückschlüsse auf die Adsorptionskapazität der Aktivkohle, respektive die realisierbare Beladung unter den gewählten experimentellen Bedingungen zu und erfolgt am Ende dieses Kapitels.

4.2.1.3. Isothermen in schwach saurer NaCl Lösung

Die Beladung einer thermisch modifizierten Hydrarffin Kohle mit Essigsäure aus schwach saurer 0,1 M NaCl Lösung wird der Beladung einer nicht modifizierten Hydrarffin CC spezial Kohle in Abbildung 52 gegenübergestellt.

Durch die thermische Modifikation und damit einhergehend einer drastischen Reduktion des Sauerstoffanteils auf der Kohleoberfläche insbesondere auch des Anteils an Gruppen des Carboxyl-Typs konnte eine höhere Beladung mit Essigsäure realisiert werden. Die Eliminierung der negativen Oberflächenladung bewirkte eine Abschwächung der elektrostatischen Repulsion und begünstigte die Essigsäureadsorption aus schwach saurer Lösung^[185], darüber hinaus wurde die Porenzugänglichkeit durch eine reduzierte Zahl an Wasserclustern auf der Oberfläche verbessert.^[186]

[184] Cabot [online Ressource], Donaucarbon [online Ressource], Moreno-Castilla [2004], Worch [2012]

[185] Ania [2007], El-Sayed [2004], Franz [2000], Karanfil [1999, 1999], Pendelton [2002]

[186] Ania [2007], Bandosz [2006], Bayram [2010, 2011, 2012], Considine [2001], Daifullah [2003], Dubinin [1966], Franz [2000], Karanfil [1999], Pendelton [2002], Salame [1999, 1999]

4. Ergebnisse – Adsorption ohne Potentialeinfluss

Die Messwerte können sowohl im Falle der Hydraffin CC spezial als auch der Hydraffin mod Kohle gut mittels einer Freundlich Isotherme sowie einer angepassten Langmuir* Isotherme, wobei in der Regressionsanalyse die Messwerte bei niedrigen Ausgangskonzentrationen unberücksichtigt blieben, beschrieben werden, das Bestimmtheitsmaß der Regressionsgeraden liegt in beiden Fällen über 0,998. Die „wahre“ Langmuir Isotherme ermittelt aus allen zur Verfügung stehenden Messwerten repräsentiert wiederum nur die Daten bei niedriger Ausgangskonzentration der Essigsäure zufriedenstellend, Messwerte bei höherer Ausgangskonzentration werden aufgrund bereits aus den Messreihen in saurer NaCl Lösung bekannter Unterschätzung der Maximalbeladung nur unzureichend reflektiert. Dieses Phänomen bestätigte sich in allen weiteren Messreihen, weshalb dieser Sachverhalt in den folgenden Beschreibungen keine erneute Erwähnung finden wird.

Die Adsorption von wahlweise Essigsäure respektive Ameisensäure aus schwach saurer 0,1 M NaCl Lösung an Epibon A Aktivkohle wird in Abbildung 53 gezeigt. Wie auch in saurer Lösung konnte mit Essigsäure bei gleicher Ausgangskonzentration eine signifikant höhere Gleichgewichtsbeladung erzielt werden als mit Ameisensäure. Der Unterschied in schwach saurer Lösung war sogar noch deutlicher, da bei pH 5,7 Ameisensäure nahezu vollständig deprotoniert, das heißt negativ geladen ist, während bei Essigsäure circa 10 % in molekularer Form vorliegen. Adsorbiert wurde mutmaßlich aufgrund der partiell negativ geladenen Aktivkohleoberfläche weit überwiegend die molekulare und nicht die ionische Form, wobei die molekulare Form aufgrund der adsorptiven Entfernung aus dem Gleichgewicht in Lösung aus der ionischen Form nachgebildet wird.

Die experimentellen Daten lassen sich sowohl mit der Freundlich als auch der angepassten Langmuir* Isotherme gut beschreiben, die linearen Regressionen weisen ein Bestimmtheitsmaß $\geq 0,998$ auf.

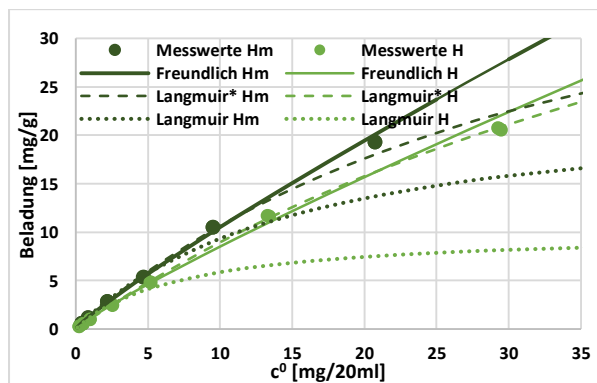


Abbildung 52: Isothermen Hydraffin CC spez. (H) & Hydraffin mod (Hm), Essigsäure, 0,1 M NaCl, pH 5,7

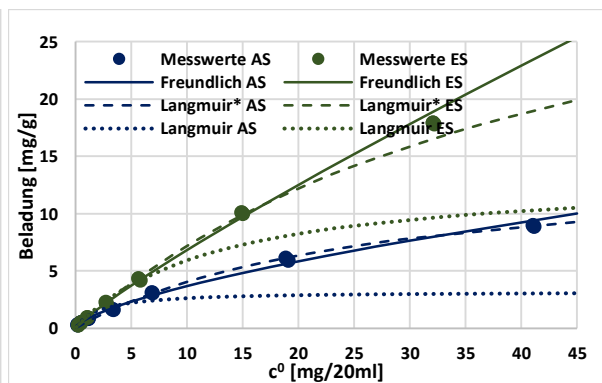


Abbildung 53: Isothermen Epibon A, Ameisensäure, Essigsäure, 0,1 M NaCl, pH 5,7

Abbildung 54 vergleicht die Adsorption von Essigsäure an Hydraffin CC spezial einmal aus schwach saurer 0,1 M und einmal aus schwach saurer 1 M NaCl Lösung. Entgegen zahlreicher Literaturstellen, die eine gesteigerte Gleichgewichtsbeladung der Aktivkohle mit länger-kettigen, aliphatischen oder aromatischen Molekülen aufgrund des Aussalzeffekts bei Erhöhung der Konzentration des Hintergrundelektrolyts feststellten^[187], reduzierte die höhere Salzkonzentration die Gleichgewichtsbeladung im

[187] Ayranci [2001], Bán [1998], McCreary [1980]

Falle der Essigsäure erkennbar. Die Reduktion fiel jedoch gemessen an der um den Faktor 10 gesteigerten Salzkonzentration mit circa 25 % moderat aus. Essigsäure scheint trotz guter Wasserlöslichkeit einen erheblichen Selektionsvorteil, mutmaßlich aufgrund einer höheren Bindungsenthalpie, gegenüber Chloridionen zu besitzen. Sowohl mittels der Freundlich als auch der angepassten Langmuir* Isotherme, können die experimentellen Daten sehr gut beschrieben werden. Beide Regressionsgeraden zeigen Güten $\geq 0,998$.

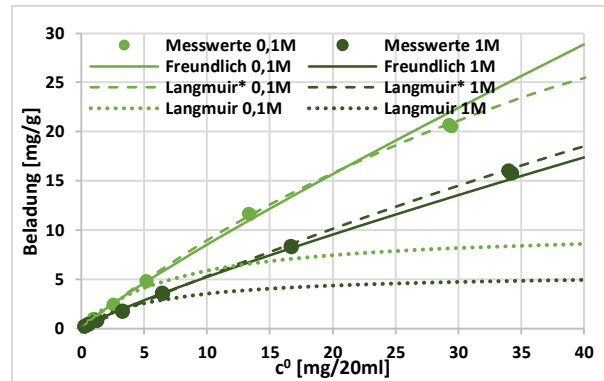


Abbildung 54: Isothermen Hydraffin CC spez., Essigsäure, 0,1 M NaCl/1 M NaCl, pH 5,7

4.2.1.4 Isothermen bei Variation des Elektrolytanions

Der Einfluss verschiedener Anionen auf die Essigsäureadsorption aus schwach saurer Lösung an Hydraffin CC speziell wird in den Abbildungen 55 und 56 illustriert. Die Messwerte in beiden Abbildungen sind identisch, Freundlich und angepasste Langmuir* Isotherme wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit auf zwei Diagramme aufgeteilt. Die Güte beider Regressionsanalysen liegt wiederum bei über 0,998. Aus Gründen der Vollständigkeit findet sich eine Darstellung der „wahren“ Langmuir Isothermen im Anhang unter AA23.

Man erkennt, die Wahl des Elektrolytanions hatte einen signifikanten Einfluss auf die erreichbare Gleichgewichtsbeladung der Kohle. Die höchste Beladung wurde mit Hydrogen-/Dihydrogenphosphat als konkurrierendes Anion erreicht, die niedrigste mit Chlorid.

Neben der Bindungsenergie^[188], der elektrostatischen Repulsion zwischen der partiell negativ geladenen Aktivkohleoberfläche und den einfach respektive zweifach negativ geladenen Anionen spielten dabei sterische Effekte aufgrund unterschiedlicher Größe der Anionen eine entscheidende Rolle.

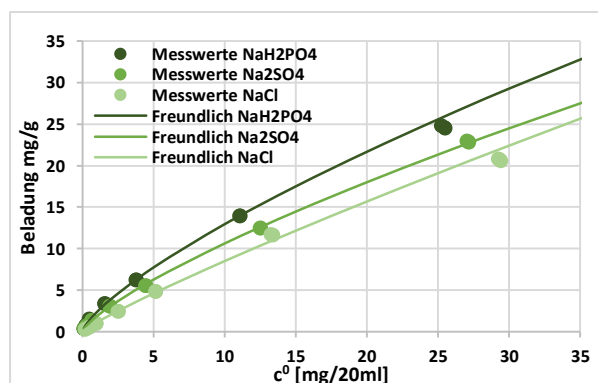


Abbildung 55: Freundlich Isothermen Hydraffin CC spez., Essigsäure, 0,1 M NaH₂PO₄/Na₂SO₄/NaCl, pH 5,7

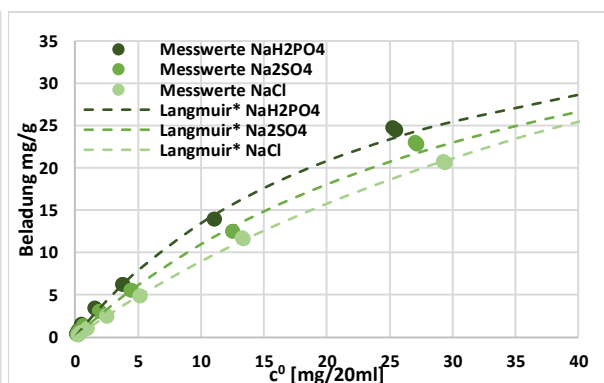


Abbildung 56: Langmuir Isothermen Hydraffin CC spez., Essigsäure, 0,1 M NaH₂PO₄/Na₂SO₄/NaCl, pH 5,7

Die Angaben bezüglich der Ionenradien respektive Radien der hydratisierten Ionen in Lösung divergieren leicht von Autor zu Autor. Für absolute Werte sei daher auf die entsprechenden Literaturstellen verwiesen.^[189]

Eine relative Reihenfolge nach aufsteigender Größe lässt sich anhand der Datenlage wie folgt erstellen: $\text{Cl}^- < \text{HCOO}^- < \text{H}_3\text{CCOO}^- < \text{H}_2\text{PO}_4^- \approx \text{SO}_4^{2-} < \text{HPO}_4^{2-}$

Die Analysen zur Porenverteilung zeigten, Hydriffin CC spezial weist weit überwiegend eine (ultra-)mikroporöse Struktur auf, da das Chloridanion mit einigem Abstand das kleinste der 4 relevanten, anorganischen Anionen ist, kann es in Konkurrenz mit Formiat/Ameisensäure respektive Acetat/Essigsäure auch engere Ultramikroporen penetrieren, die für Sulfat sowie Hydrogen-/Dihydrogenphosphationen unzugänglich sind.

Der Grund der höheren Aktivkohlebeladung mit Essigsäure in Konkurrenz mit Hydrogen-/Dihydrogenphosphat- im Vergleich zu Sulfatanionen von ähnlicher Größe kann nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden. Es ist aus der Literatur bekannt, dass die Zugabe von Hydrogen-/Dihydrogenphosphat die Adsorption verschiedenster organischer Moleküle an Aktivkohle signifikant zu steigern vermag.^[190]

Dabei spielten jedoch pH- sowie Aussalzeffekte eine entscheidende Rolle, die in der vorliegenden Arbeit aufgrund gleicher Ionenkonzentrationen und pH-Werte der unterschiedlichen Lösungen von untergeordneter Bedeutung sein sollten. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass sich die Anwesenheit des Phosphat-Puffers günstig auf das Essigsäure/Acetat Gleichgewicht im Rahmen der Adsorption auswirkte, indem durch Protonierung des Acetats das Gleichgewicht leicht in Richtung der molekularen, deutlich besser adsorbierenden Essigsäure verschoben wurde.

4.2.1.5. Isothermen bei kompetitiver Adsorption aus Mischungen

In den Abbildungen 57 und 58 gegenübergestellt sind die Adsorption respektive Beladung einer Hydriffin CC spezial Kohle aus einer Mischung gleicher Massenanteile Ameisen-, Essig- respektive Capronsäure einmal aus schwach saurer 0,1 M NaCl und einmal aus schwach saurer 1 M NaCl Lösung.

In der linken Abbildung sind zusätzlich die entsprechenden Freundlich Isothermen in der rechten die angepassten Langmuir* Isothermen gezeigt. Die Güte aller 8 zugrunde liegender Regressionsgeraden liegt bei $\geq 0,996$. Eine Abbildung der „wahren“ Langmuir Isothermen findet sich wieder im Anhang unter AA24.

In der Gesamtbetrachtung werden zwei bereits diskutierte Muster direkt augenfällig, Capronsäure wurde vollständig adsorbiert, selbst in 1 M NaCl Lösung bei der höchsten Ausgangskonzentration von anteilig 33,33 mg pro 20 ml, ließ sich nach 48 h keine Capronsäure in der Lösung nachweisen. Die Gleichgewichtskonzentration an Ameisensäure in Lösung war deutlich höher als die Essigsäurekonzentration, was im Umkehrschluss gleichbedeutend ist, auch aus einer Mischung heraus wurde Capronsäure aufgrund dispersiver und hydrophober Wechselwirkungen mit der Aktivkohleoberfläche bevorzugt adsorbiert, während die kurzkettige Ameisensäure die geringste Affinität/Bindungsenthalpie zu der Aktivkohleoberfläche besaß. Zweitens, die Beladung

[189] Jenkins [1979], Kirjukhin [2002], Marcus [1988, 1991], Nightingale [1959], Pauling [1960], Richens [1997], Volkov [1997], Zhou [2002]

[190] DiGiano [1973], Jackson [1975], McCreary [1980]

mit Organik war aus 0,1 M NaCl Lösung höher als aus 1 M NaCl Lösung. Allerdings fiel der Unterschied bei Essigsäure mit durchschnittlich circa 25 % deutlich geringer aus als bei Ameisensäure, bei der eine Reduktion der Beladung von circa 70-80 % durch Erhöhung der Salzkonzentration um den Faktor 10 registriert wurde.

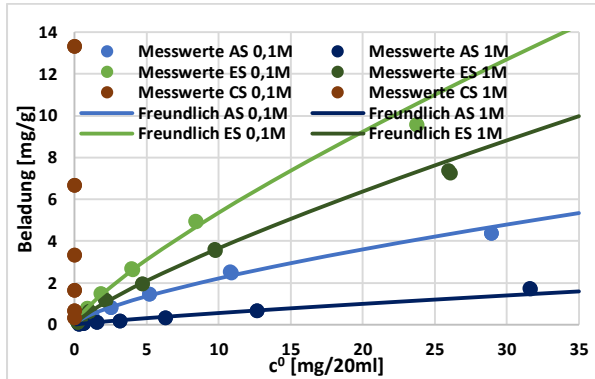


Abbildung 57: Freundlich Isothermen Hydraffin CC spez., Mischung Ameisensäure + Essigsäure + Capronsäure, 0,1 M NaCl/1 M NaCl, pH 5,7

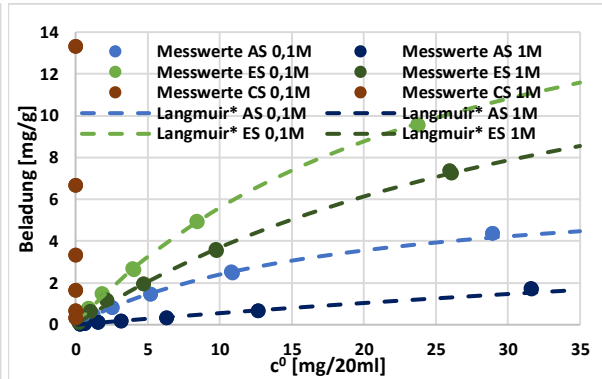


Abbildung 58: Langmuir Isothermen Hydraffin CC spez., Mischung Ameisensäure + Essigsäure + Capronsäure, 0,1 M NaCl/1 M NaCl, pH 5,7

Ameisensäure lag bei pH 5,7 zu circa 99 % deprotoniert als Formiat vor, das geladene Formiat hatte mutmaßlich einen deutlich geringeren Selektionsvorteil im Vergleich mit dem Chloridion als die molekulare Form, was die stärkere Hemmung der Adsorption bei höherer Salzkonzentration erklärt. Die Essigsäureadsorption wurde durch die Anwesenheit von Ameisen- sowie insbesondere Capronsäure gehemmt, die bei gleicher Ausgangskonzentration erzielte Beladung lag unter dem Niveau der Adsorption aus reiner Essigsäure/NaCl Lösung.

Die Abbildungen 59 und 60 vergleichen die Beladung einer thermisch modifizierten mit einer unmodifizierten Hydraffin CC Spezial Kohle mit einer Mischung gleicher Massenanteile an Ameisen-, Essig-, sowie Capronsäure aus schwach saurer 0,1 M NaCl Lösung und zeigen darüber hinaus die zugehörigen Freundlich respektive angepassten Langmuir* Isothermen. Die Güte der Regressionsgeraden lag im Falle der Freundlich Isotherme bei $\geq 0,998$, die der Langmuir* Isotherme immerhin noch $> 0,99$. Eine Darstellung der „wahren“ Langmuir Isothermen findet sich wieder im Anhang unter AA25.

Auch an Hydraffin mod Kohle konnte die Capronsäure vollständig bis zur gewählten maximalen Ausgangskonzentration adsorbiert werden. Zudem wurde wie schon an Hydraffin CC Spezial Kohle deutlich mehr Essigsäure adsorbiert als Ameisensäure, respektive war die Beladung mit Essigsäure bei gleicher Ausgangskonzentration der Carbonsäuren höher. Die Differenz in der Beladung mit Essig- beziehungsweise Ameisensäure fiel mit gut 25 % an der Hydraffin mod Kohle jedoch geringer aus als an der Hydraffin CC Spezial Kohle, an der zwischen 35 % bei niedriger Ausgangskonzentration und 55 % bei der höchsten Ausgangskonzentration weniger Ameisensäure adsorbiert werden konnte. Die Erkenntnisse aus Abbildung 52 fanden Bestätigung, aufgrund der signifikanten Reduktion negativer Oberflächenladungen lag die Adsorptionskapazität der thermisch behandelten deutlich über der Kapazität der unbehandelten Kohle.

4. Ergebnisse – Adsorption ohne Potentialeinfluss

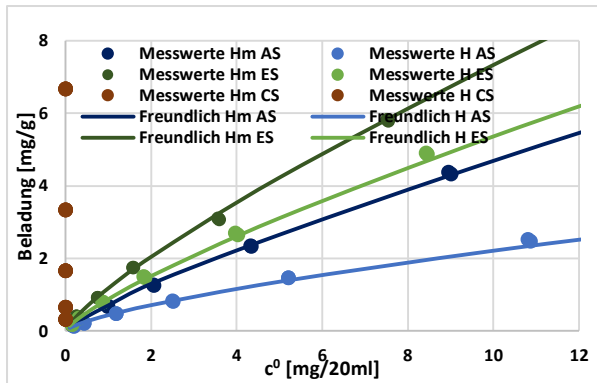


Abbildung 59: Freundlich Isothermen Vergleich Hydraffin mod (Hm) mit Hydraffin CC spez. (H), Mischung Ameisensäure + Essigsäure, 0,1 M NaCl, pH 5,7

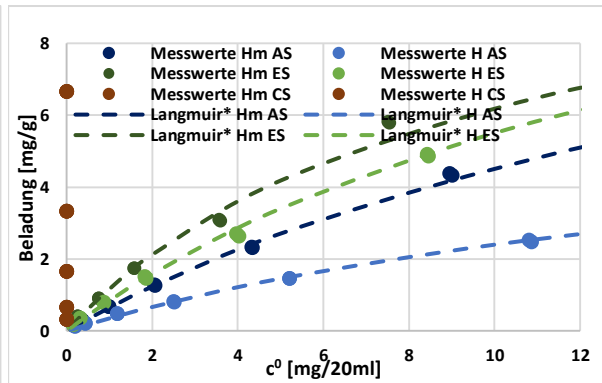


Abbildung 60: Langmuir Isothermen Vergleich Hydraffin mod (Hm) mit Hydraffin CC spez. (H), Mischung Ameisensäure + Essigsäure, 0,1 M NaCl, pH 5,7

4.2.1.6. Freundlich Koeffizienten

In den Tabellen 3 bis 5 sind die Freundlich Koeffizienten K_F aller Isothermen als Maß für die Adsorptionskapazität der Aktivkohle unter den jeweiligen Bedingungen zusammengefasst.

Eine vergleichende Analyse der Koeffizienten bestätigt die bereits im Rahmen der Beschreibung der jeweiligen Abbildungen getroffenen Aussagen vollumfänglich.

Die Freundlich Koeffizienten gleichbedeutend mit der realisierbaren Beladungen waren in saurer Lösung erheblich größer als in basischer Lösung. Essigsäure adsorbierte besser als Ameisensäure sowohl als Einzelkomponente als auch aus einer Mischung heraus. Die Adsorptionskapazitäten der einzelnen Komponenten einer Mischung lagen aufgrund kompetitiver Hemmung unter den Adsorptionskapazitäten der entsprechenden Reinstoffe vor dem Hintergrund 0,1 M NaCl Lösung.

Die Anwesenheit des kleinen Chloridions hemmte die Adsorption von Essigsäure stärker als große Sulfat respektive (Di-)Hydrogenphosphatanionen, die nur beschränkten Zugang zu Ultramikroporen fanden. Der Konzentrationseffekt des Hintergrundelektrolyts war bei Essigsäure von geringerer Bedeutung als der Größeneffekt. Im Falle der Ameisensäure zeigte sich der Konzentrationseffekt aufgrund des ungünstigeren Verhältnisses zwischen molekularer und ionischer Form ausgeprägter als bei Essigsäure. Mutmaßlich spielt der Konzentrationseffekt daher in saurer Lösung, das bedeutet bei weit überwiegend ungeladenen Carbonsäuremolekülen, aufgrund der deutlich höheren Bindungsenthalpie zwischen der Kohlenstoffoberfläche und den Carbonsäuremolekülen im Allgemeinen nur eine untergeordnete Rolle.

An Hydraffin CC spezial Aktivkohle ließen sich aufgrund der größeren inneren Oberfläche sowie des höheren Anteils an Mikroporen in saurer sowie schwach saurer Lösung höhere Beladungen erzielen als an Epibon A. In basischer Lösung drehte sich das Verhältnis um, da Epibon A zwar insgesamt betrachtet den höheren Sauerstoffanteil auf der Oberfläche aufwies, dieser weit überwiegend jedoch aus monooxygenierten Kohlenstoffgruppen und zu einem deutlich geringeren Anteil aus bioxygenierten Gruppen des Carboxyl-Typs besteht, die maßgeblich für die negative Oberflächenladung im basischen pH-Bereich verantwortlich sind. Insgesamt begünstigte die Reduktion saurer Oberflächengruppen die Adsorption von Essigsäure aus schwach saurer Lösung.

Tabelle 3: Freundlich Koeffizienten K_F , Adsorption von Essigsäure an Hydraffin CC spez. (H) und Hydraffin mod (Hm), Variation des pH-Werts sowie Art und Konzentration des Salzes

H	0,1 M NaCl pH 3	0,1 M NaCl pH 5,7	0,1 M NaCl pH 10,8	1 M NaCl	0,1 M Na ₂ SO ₄	0,1 M NaH ₂ PO ₄	Hm	0,1 M NaCl
K_F	4,790	1,120	0,068	0,711	1,8151	2,348		1,369

Tabelle 4: Freundlich Koeffizienten K_F , Adsorption einer Mischung aus Ameisen-, Essig-, sowie Capronsäure an Hydraffin CC spez. (H) und Hydraffin mod (Hm)

H	Mischung 0,1 M NaCl		Mischung 1 M NaCl		Hm	Mischung 0,1 M NaCl	
	AS	ES	AS	ES		AS	ES
K_F	0,438	0,879	0,081	0,578		0,707	1,178

Tabelle 5: Freundlich Koeffizienten K_F , Adsorption von Ameisen- respektive Essigsäure an Epibon A (E), Variation des pH-Werts

E	Ameisensäure		Essigsäure		
	pH 3,1	pH 5,7	pH 3,1	pH 5,7	pH 10,8
K_F	1,312	0,795	3,309	0,909	0,171

Zusammenfassend lässt sich festhalten, die Adsorption von respektive die erzielbare Beladung mit Carbonsäuren wird im Wesentlichen beeinflusst durch die Kettenlänge der Carbonsäure und den pH-Wert der Lösung. Je länger der unpolare Rest, desto größer die dispersiven respektive hydrophoben Wechselwirkungen zwischen Carbonsäure und Aktivkohleoberfläche. Die Adsorption verläuft weit überwiegend über die molekulare Form, daher begünstigen niedrige pH-Werte die Adsorption aufgrund des Vorliegens neutraler Carbonsäuren und ungeladener oder positiv geladener Aktivkohleoberflächen, es lassen sich wesentlich höhere Beladungen erzielen als aus basischer Lösung bei negativ geladenen Carbonsäureionen sowie Aktivkohleoberflächen.^[191]

Die experimentellen Daten lassen sich in dem betrachteten Konzentrationsbereich trotz der Anwesenheit zusätzlicher Komponenten in Form eines Hintergrundelektrolyts gut mit Freundlich Isothermen beschreiben, sogar die kompetitive Adsorption aus Carbonsäuremischungen kann durch Anpassung der Freundlich Koeffizienten sowie Exponenten zufriedenstellend abgebildet werden.

Auf die Anwendung komplexer Adsorptionsmodelle (IAST) zur Beschreibung kompetitiver Adsorption in Mehrkomponentensystemen wird daher verzichtet.

4.2.2. Adsorptionskinetik

Der zeitliche Verlauf der Adsorption von respektive der Beladung mit Ameisensäure beziehungsweise Essigsäure an Hydraffin CC spezial Aktivkohle aus saurer Lösung wird in Abbildung 61 gezeigt.

Man erkennt in beiden Fällen einen steilen Anstieg der Beladungskurven zu Beginn des Experiments, charakteristisch für eine starke Adsorbens-Adsorptiv Wechselwirkung.

Im Falle der Ameisensäureadsorption wurde verglichen mit der Maximalbeladung von 59,81 mg pro g Aktivkohle nach 300 min eine 50 %ige Beladung bereits nach gut 3 min erreicht, 90 % der Maximalbeladung konnten nach einer Kontaktzeit von knapp 60min erzielt werden. Mit Essigsäure wurde nach circa 3 min 45 s 50 % der maximalen Beladung von 90,51 mg pro g Aktivkohle realisiert, wohingegen eine 90 %ige Beladung nach circa

35 min festgestellt werden konnte. Mit fortschreitender Kontaktzeit flacht die Kurve merklich ab und nähert sich in Abhängigkeit von den gewählten Versuchsbedingungen asymptotisch dem Grenzwert maximaler Beladung. Der pH-Wert der Lösungen änderte sich im Verlaufe der Adsorptionsexperimente nur wenig und verweilte im Falle der Ameisensäure im sauren Bereich um 2,5, bei Essigsäure um 3,1.

Aus dem kinetischen Durchmesser eines Ameisensäuremoleküls (400 pm) respektive Essigsäuremoleküls (436 pm), lässt sich der Flächenbedarf mit $1,257E-19 \text{ m}^2$ beziehungsweise $1,493E-19 \text{ m}^2$ abschätzen.^[192] Verglichen mit der inneren Oberfläche bestimmt nach der BET Methode ergeben sich theoretische Bedeckungsgrade von 6,95 % für Ameisensäure respektive 9,58 % für Essigsäure, weit entfernt von maximal möglichen Bedeckungsgraden bei höheren Ausgangskonzentrationen an Organik. Wobei die real erreichbaren Bedeckungsgrade zum einen aufgrund von Größenausschlusseffekten - nicht alle für das kleine, unpolare Stickstoffmolekül zugänglichen Poren sind für die größeren Ameisensäure respektive Essigsäuremoleküle, die in wässriger Lösung zusätzlich von einer Solvathülle umgeben sind, erreichbar - zum anderen aufgrund lateraler Wechselwirkungen zwischen den Carbonsäuremolekülen sicherlich deutlich unter der theoretischen Bedeckung einer Monoschicht in dichtester Kugelpackung liegen.

Abbildung 62 vergleicht die Beladung von frischer Hydriffin CC spezial und Potential belasteter Kohle mit Essigsäure aus saurer 0,1 M NaCl Lösung. Obwohl die Kohle insgesamt nur 5 Polarisationszyklen mit jeweils 60 min bei +1 V und 30 min bei -0,5 V Klemmenspannung unterzogen wurde, lag die nach 180 min erreichte Beladung signifikant unter der Beladung der frischen Kohle. Offenbar kam es durch die Strombelastung zu Modifikationen der Aktivkohleoberfläche, die einer effektiven Adsorption entgegenwirkten.

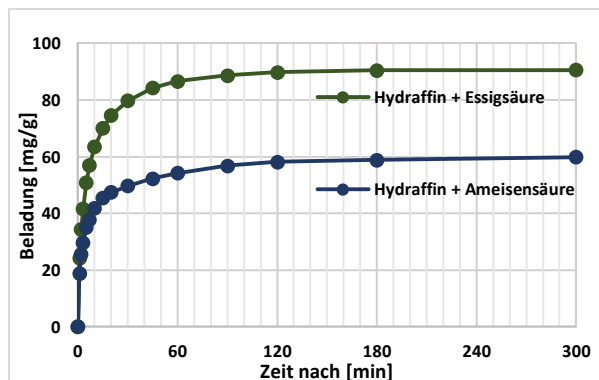


Abbildung 61: Adsorptionskinetik im sauren pH-Bereich Essigsäure & Ameisensäure an Hydriffin CC

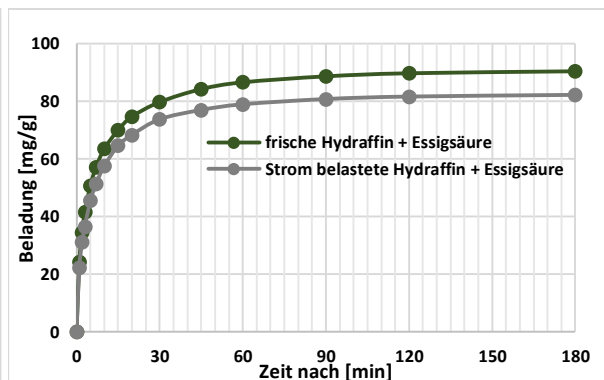


Abbildung 62: Vergleich Essigsäureadsorption an frischer und Potential belasteter Hydriffin CC

Die Abbildung 63 zeigt Studien des Adsorptionsverhaltens von Hydriffin CC spezial sowie Epibon A Aktivkohle, in deren Verlauf sich der pH-Wert der Lösungen von stark sauer (pH 2,2) nach schwach sauer (pH 5,7) änderte. Zu Beginn des Experiments zeigte sich ein aus Abbildung 61 bekannter steiler Anstieg der Beladung, der jedoch nach kurzer Kontaktzeit ein Maximum durchlief und in der Folgezeit exponentiell abfiel. Die Beladungen am Ende der Experimente nach 24 h lagen deutlich unter dem zwischenzeitlich im Falle der Ameisensäureadsorption nach 15 min bei Essigsäure nach 30min Kontaktzeit erreichten

[192] Bowen [2004], Jae [2011]

Maximum. Durch Ameisen-, Essigsäure- und H^+ -Adsorption reduzierte sich deren Anteil in Lösung, der pH-Wert stieg. Im schwach sauren pH-Bereich liegt Essigsäure mehrheitlich in Form von Acetat, Ameisensäure nahezu vollständig als Formiat vor, während zudem die Aktivkohleoberfläche partiell negative Ladung trägt. Ein Teil der zu Beginn aus saurer Lösung adsorbierten Carbonsäuremoleküle wurde aufgrund der in schwach saurer Lösung geringeren Adsorptionskapazität der Kohle wieder desorbiert.

Experimente in 0,1 M Natriumsulfat- respektive Natriumdihydrogenphosphatlösung veranschaulicht Abbildung 64. Im Falle des Natriumsulfats änderte sich der pH-Wert der Lösung im Verlaufe des Experiments von 2,8 auf 5,7. Wie schon in 0,1 M NaCl Lösung durchlief die Beladungskurve nach 30 min Kontaktzeit ein Maximum und fiel danach deutlich ab, so dass die nach 24 h erzielte Beladung unter der Maximalbeladung nach 30 min lag.

Ein divergierendes Ergebnis ergab die Essigsäureadsorption aus 0,1 M NaH_2PO_4 Lösung mit einem pH von 4,2 zu Beginn sowie 5,7 nach Beendigung des Experiments. Nach einem steilen Anstieg der Beladung im Verlaufe der ersten 30 min erreichte die Kurve ein Plateau, die Beladung änderte sich innerhalb der verbleibenden 23 ½ h nur noch unwesentlich. Durch die puffernde Wirkung der $H_2PO_4^-/ HPO_4^{2-}$ -Ionen wurde eine überschießende Beladung aus saurer Lösung zu Beginn des Experiments verhindert, so dass sich der Gleichgewichtszustand schneller ausbilden konnte als in ungepufferter Lösung. Die nach 24 h resultierenden Beladungen zeigten die aus 4.2.1. bekannte Charakteristik, aus (Di-)Hydrogenphosphat haltiger Lösung ließ sich die höchste Beladung mit Essigsäure realisieren, aus Natriumchlorid haltiger Lösung die geringste.

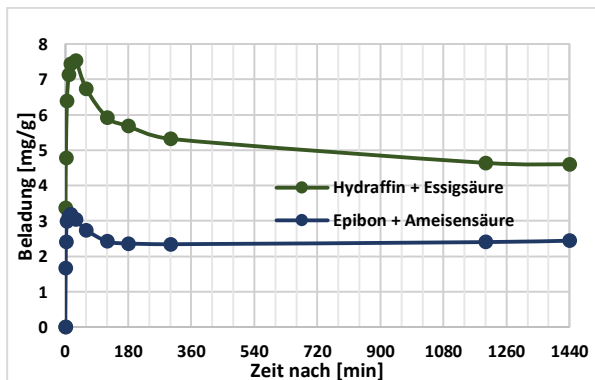


Abbildung 63: Adsorptionskinetik Essigsäure an Hydrffin CC spezial, Ameisensäure an Epibon A in 0,1M NaCl

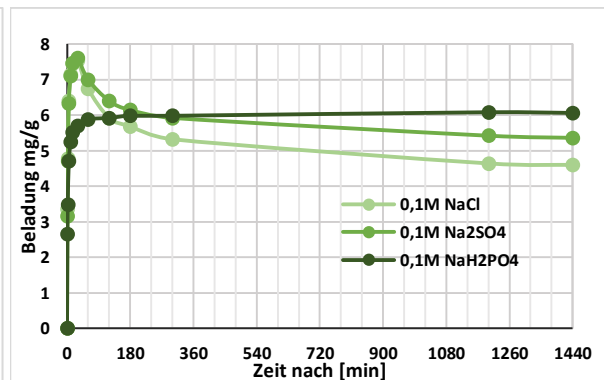


Abbildung 64: Adsorptionskinetik Essigsäure an Hydrffin CC spezial, Variation des Hintergrundsatzes

Insgesamt zeigte sich zu Beginn der Experimente eine schnelle Kinetik, die sich im weiteren Verlauf deutlich verlangsamte. Ein Adsorptionsgleichgewicht wird erst nach etwa 24 h erreicht. Aus Wirtschaftlichkeitsüberlegungen erscheinen maximal 30 minütige Kontaktzeiten als sinnvoll, da während dieses Zeitraums bereits 80 bis 90 % der maximalen Beladungen realisiert werden konnten. Die Berechnung von Diffusionskoeffizienten erweist sich aufgrund des erheblichen pH-Einflusses auf die Adsorptionskinetik sowie die Gleichgewichtsbeladung als sehr kompliziert und würde den Rahmen dieser Arbeit übersteigen.

4.3. Kohlenstoff-Pulver-Elektroden (CPE)

4.3.1 Veränderungen in den Spektren durch Zyklisierung

In den Abbildungen 65 sowie 66 visualisiert sind die Veränderungen der Strom-Spannungskurven einer Hydraffin CC spezial (links) sowie einer Hydraffin mod (rechts) basierten Kohlenstoff-Pulver-Elektrode in 0,1 M NaCl. Erkennbar stieg die Stromantwort in weiten Teilen des Spektrums von Zyklus zu Zyklus an^[193], wobei sich ausgehend von einem nahezu unprofilierten, initialen Spektrum eine mehr oder minder dominante Stromwelle im anodischen Ast zwischen 0,25 und 0,55 V vs Ag/AgCl sowie eine Stufe im kathodischen Ast zwischen 0,2 und 0,3 V ausbildete.

An beiden Rändern des gewählten Potentialfensters lässt sich der Beginn eines steilen Anstiegs der Stromantwort registrieren, der als Hinweis auf einsetzende faradaysche Reaktionen interpretiert werden kann. Aussehen, Potentialfenster und Lage der Stromwelle findet sich in ausgezeichneter Übereinstimmung mit zykl voltammetrischen Untersuchungen zahlreicher Autoren an verschiedenen aktivierter Kohlenstoff Materialien.^[194]

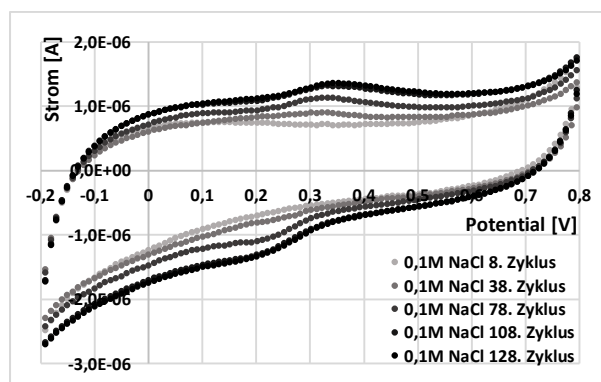


Abbildung 65: Hydraffin CC spez., 0,1 M NaCl (pH 5,6) Veränderung der Spektren durch Zyklisierung

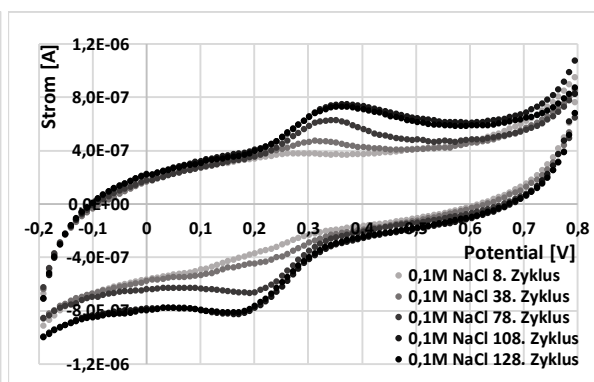


Abbildung 66: Hydraffin mod, 0,1 M NaCl (pH 5,6) Veränderung der Spektren durch Zyklisierung

Verantwortlich für die Zunahme der Stromantwort und die Ausbildung der Stromwellen können, da diffusionskontrollierte faradaysche Reaktionen in 0,1 M NaCl Lösung in dem gewählten Potentialfenster abgesehen von den Randbereichen unwahrscheinlich sind, die Abstoßung von Öl-Molekülen unter Vergrößerung der aktiven Elektrodenoberfläche^[195], die spezifische Adsorption von Lösungsbestandteilen^[196] und/oder die Generierung zusätzlicher funktioneller Sauerstoffgruppen^[197] sein, welche einerseits potentiell einen Beitrag zu pseudokapazitiven Strömen liefern sowie andererseits die Benetzbarkeit der hydrophoben, graphitischen Oberfläche der Kohle verbessern und somit ebenfalls die aktive Fläche der Elektrode erhöhen.

Im Laufe der Zyklisierung konnte eine leichte anodische Verschiebung des OCP registriert werden, welche mit der Bildung saurer Oberflächengruppen oder der spezifischen

[193] Haro [2011], Momma [1996]

[194] Ayranci [2001], Bayram [2010, 2011], Shao [2006], Tabti [2013, 2014]

[195] Kalcher [1990, 2006], Mahanthasha [2013], Švancara [2001]

[196] Bandoz [2006], Frackowiak [2001], Müller [1994], Vetter [1972]

[197] Ania [2007], Cheng [2003], Frackowiak [2001], Gineys [2017], Hsieh [2002], Kangasniemi [2004], Rong [2005], Švancara [2001]

Adsorption anionischer Lösungsbestandteile assoziiert werden kann.^[198]

Die Potentiallage der kathodischen Stromwelle, die geringe Peakseparation sowie die Tatsache, dass sich auch in nicht zu spezifischer Adsorption neigender Sulfationen haltiger Lösung charakteristische Stromwellen unter Zyklisierung ausbilden, spricht eher für die Entstehung funktioneller Sauerstoffgruppen als Ursache dieses Phänomens.

Eine Oxidation findet bevorzugt innerhalb reaktiver Zentren an den Rändern der Graphenschichten respektive Kanten der graphitischen Mikrokristalle statt, während sich die sp^2 hybridisierten Basalebene relativ inert gegenüber einer (elektro-)chemischen Oxidation zeigen.^[199] Die Anzahl möglicher funktioneller Gruppen kann unter milden Oxidationsbedingungen daher nicht beliebig gesteigert werden.^[200]

Das Wachstum der Stromwellen erreichte in der Tat einen Grenzwert und blieb im weiteren Verlauf der Experimente nahezu stabil, was in Übereinstimmung mit vorangestellter Überlegung die Vermutung nahelegt, dass nach einer hinreichenden Zahl an Zyklen alle unter den herrschenden experimentellen Bedingungen reaktiven Zentren der Kohlenoberflächen oxidiert waren. Infolgedessen wurden alle Pulverelektroden im Vorfeld der eigentlichen Untersuchungen ≥ 100 Mal innerhalb eines Zeitraums von 20 h zyklisiert, bis eine stabile, zeitlich invariante Stromantwort registriert werden konnte.

Als funktionelle Sauerstoffgruppe, welche einen pseudokapazitiven Beitrag zur Stromantwort liefert, wurde das Benzochinon-Hydrochinon Redoxpaar^[201] ($E^0 = 0,6997$ V) identifiziert, wobei von einer kathodischen Verschiebung des Potentials aufgrund des ausgedehnten graphitischen π -Elektronensystems um bis zu 0,2 V berichtet wird. Als weitere Kandidaten gelten verschiedene Carboxyl-, Lacton- oder Anhydrid-Funktionalitäten.^[202]

Eine allgemeine Redoxreaktion solcher funktioneller Sauerstoffgruppen lässt sich wie folgt formulieren: $\text{Red} \leftrightarrow \text{Ox} + m\text{H}^+ + ne^-$

Setzt man ungehemmten Ladungsdurchtritt in beide Richtungen voraus, so gilt die Nernst Gleichung für $T = 298$ K:

$$E = E^0 + \frac{0,059\text{V}}{n} \lg \frac{[\text{Ox}][\text{H}_3\text{O}^+]^m}{[\text{Red}]}, \text{ für } m = n \text{ und } [\text{Red}] = [\text{Ox}] \text{ vereinfacht sich obige Gleichung:}$$

$$E = E^0 - 0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}$$

Bei einer $m = n$ Redoxreaktion verschiebt sich somit die Lage des Peaks/der Stromwelle bei Änderung des pH-Werts um eine Einheit um 0,059 V.

4.3.2. Änderung der Lage der Stromwellen unter Variation des pH-Werts

In den Abbildungen 67 und 68 dargestellt sind die Spektren einer Hydrffin CC spezial (links) sowie einer Epibon A (rechts) basierten Pulverelektrode aufgenommen in reiner

[198] Ania [2007], Bayram [2011], Binder [1964], Gineys [2017], Jankowska [1981], Nian [2003]

[199] Aburub [2006], Bandosz [2006], Coughlin [1968], Daud [2010], Laszlo [2001], Liu [1995], Mattson [1969], Qu [2002], Yoon [2011]

[200] Aburub [2006]

[201] Ania [2007], Barisci [2000], Bayram [2010, 2011], Biniak [2001], Bleda-Martinez [2006], Blurton [1973], Bouhadana [2011], Golub [1987], Haro [2011], Kangasniemi [2004], Kinoshita [1973, 1988], Montes-Morán [2004], Müller [1994], Shao [2006], Tabti [2013, 2014], Woodard [1986], Yang [1994], Zapata-Benabithé [2012]

[202] Bleda-Martinez [2006], Leon y Leon [1994], Yang [1994]

0,1 M NaCl Lösung bei zwischen 3 und 11 variierenden pH-Werten. Man erkennt im Falle der Hydrffin Elektrode im schwach sauren pH-Bereich eine, im sauren pH-Bereich zwei Stromwellen im anodischen Ast in einem Potentialbereich zwischen +0,2 und +0,6 V vs Ag/AgCl. Bei Epibon lässt sich eine Stromwelle zwischen +0,3 und +0,6 V identifizieren. Beide Spektren weisen zudem eine Stufe im kathodischen Ast zwischen 0,5 und 0,2 V auf. Im basischen pH-Bereich sind hingegen keine Stromwellen zu erkennen. Das Auftreten der Stromwellen erscheint demnach gekoppelt an die H⁺-Konzentration der Lösung.^[203] An den Rändern der Spektren beginnt die Stromantwort zudem stark anzusteigen, was auf das Einsetzen faradayscher Reaktionen schließen lässt.

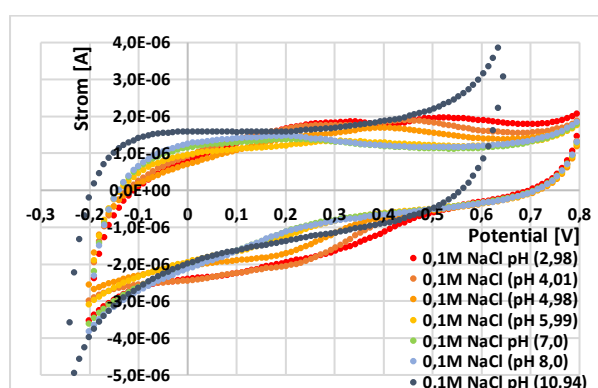


Abbildung 67: Hydrffin CC spez., 0,1 M NaCl, pH-Abhängigkeit der Stromantwort

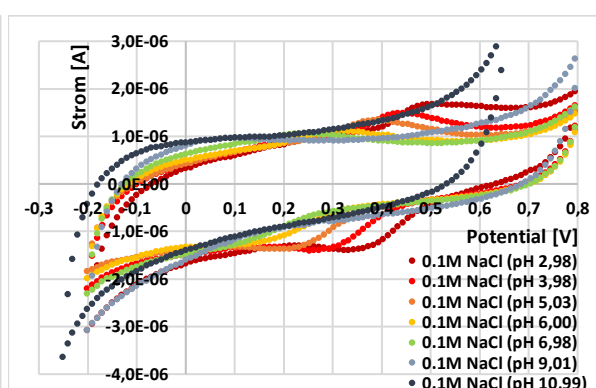


Abbildung 68: Epibon A, 0,1 M NaCl, pH-Abhängigkeit der Stromantwort

Detailspektren für den pH-Bereich 3 bis 5,5 finden sich im Anhang in den Abbildungen AA26 bis AA29.

Eine Analyse der pH abhängigen Verschiebung der Stromwellen in Tabelle 6 deutet auf einen $m = n$ Prozess hin. Das über $\varphi_{1/2} = \frac{1}{2} (\varphi_p^a + \varphi_p^k)$ abgeschätzte Halbstufenpotential liegt unweit des für die Reaktion des Chinon-Hydrochinon Paares angegebenen Potentials und innerhalb der in der Literatur berichteten Spanne.

Ein Vergleich mit Daten aus den XPS Analysen legt zudem nahe, dass es sich bei der in den Spektren beider Kohlenstoff-Pulver-Elektroden erkennbaren Stromwelle um die Redoxreaktion monooxygenierten Kohlenstoffs des Carbonyl-/Phenyl-Typs handeln könnte, da der Anteil monooxygenierten Kohlenstoffs unter Strombelastung signifikant anstieg, während sich der Anteil an bioxygeniertem Kohlenstoff deutlich weniger änderte. Diese Beobachtung steht im Einklang mit Literaturangaben, die bei milden Potentialen $< 1,2$ V vs SHE oder moderaten Stromdichten von einer Dominanz monooxygenierten Kohlenstoffs des Phenyl- und Carbonyl-Typs berichten. Bei höheren Potentialen $> 1,5$ V oder Stromdichten nimmt der Anteil an bioxygeniertem Kohlenstoff mit der Zeit merklich zu, wobei von einem zweistufigen Mechanismus ausgegangen werden kann, in dem zunächst Gruppen monooxygenierten Kohlenstoffs entstehen, die anschließend in bioxygenierte Funktionalitäten konvertiert werden.^[204]

Eine exakte Zuordnung der Stromwellen zu einer bestimmten Redoxreaktion ist aufgrund der stark heterogenen Umgebung sowie des Einflusses des ausgedehnten π -Elektronensystems jedoch nur unter Vorbehalt möglich^[205].

[203] Barisci [2000], Biniak [2001], Golub [1987], Haro [2011]Pakula [2002], Tarasevich [1987]

[204] Berenguer [2012], Gineys [2017], Tabti [2014]

[205] Biniak [2001], Kinoshita [1988]

Die Zuordnung der zweiten nur im Falle einer Hydriffin CC spezial basierten Pulverelektrode bei leicht kathodischeren Potentialen auftretenden Stromwelle ist ebenso wenig trivial. XPS Spektren weisen einen höheren Anteil bioxygenierten Kohlenstoffs bei Hydriffin CC spezial aus, doch sind entsprechende Redoxpeaks verglichen mit dem Chinon-Hydrochinon Peak eher Richtung anodischerer Potentiale verschoben^[206], möglicherweise ist eine zweite Funktionalität des Carbonyl-Typs in anderer chemischer Umgebung für das Erscheinen der zweiten Stromwelle verantwortlich.

Tabelle 6: pH abhängige Verschiebung der Potentiallage der Stromwellen

Hydriffin CC spezial 25./26.03.19			Epibon A 26./27.03.19	
pH NaCl-Lösung	φ_p^a (*)	φ_p^a (*)	pH NaCl-Lösung	φ_p^a (*)
5,59	-	0,363	5,61	0,343
2,98	0,342	0,523	2,98	0,503
3,50	0,322	0,483	3,49	0,473
4,01	0,292	0,453	3,98	0,443
4,53	0,262	0,423	4,52	0,413
4,98	-	0,403	5,03	0,393
5,51	-	0,383	5,50	0,362

(*)Peak-Potential bei Potentialhinlauf (anodischer Ast)

4.3.3. Differenzierung zwischen (pseudo-)kapazitiven und faradayschen Strömen

Zur Unterscheidung zwischen kapazitiven sowie pseudokapazitiven Strömen auf der einen und faradayschen Strömen auf der anderen Seite wurde zunächst die vielfach erprobte Redoxreaktion des Eisens in einem Eisenhexacyanoferrat-Komplex ($E^0 = 358 \text{ mV}$) untersucht. Dargestellt in den Abbildungen 69 und 70 sind die Strom-Spannungskurven eines Hydriffin CC spezial basierten Pulvers sowie eines F300 basierten Pulvers jeweils in 0,1 M NaCl Lösung mit 1 mM Kaliumhexacyanoferrat unter Variation der Vorschubgeschwindigkeit.

Beide Spektren werden dominiert durch einen Peak zwischen 0,1 und 0,4 V vs Ag/AgCl, der unter Berücksichtigung der Potentiallage der verwendeten Referenzelektrode der $\text{Fe(II)} \leftrightarrow \text{Fe(III)}$ Redoxreaktion zugeordnet werden kann.

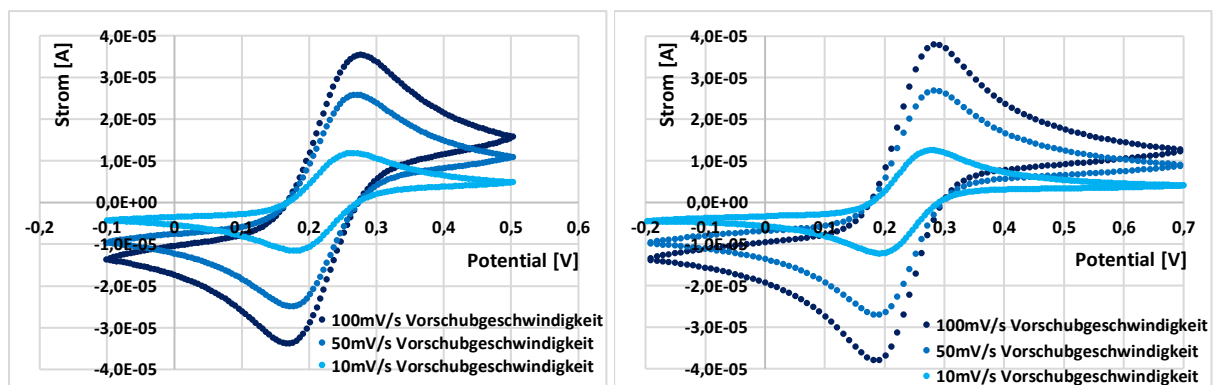


Abbildung 69: Hydriffin CC spez., 0,1 M NaCl + 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$, Variation der Vorschubgeschwindigkeit
 Abbildung 70: F300, 0,1 M NaCl + 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$, Variation der Vorschubgeschwindigkeit

Die Analyse der Vorschubgeschwindigkeit abhängigen Höhe des Spitzenstroms (i_{\max}) (Tabelle 7) zeigte im Falle des F300 basierten Pulvers trotz geringfügiger Abweichungen eine eindeutige $i_{\max} \sim \sqrt{v}$ Charakteristik, Kennzeichen einer diffusionskontrollierten, faradayschen Reaktion. Auch bei der Hydriffin CC spezial Pulverelektrode fand sich eine derartige Charakteristik, allerdings wurde eine merkliche Diskrepanz bei der schnellsten Vorschubgeschwindigkeit von $v = 500$ mV/s registriert.

Die beiden Aktivkohlemuster unterscheiden sich deutlich hinsichtlich ihrer Porenverteilung, während die F300 Kohle mikro-mesoporös ist, mit einem signifikanten Anteil an Mesoporen, finden sich bei Hydriffin CC spezial nahezu ausschließlich Mikroporen. Es drängt sich die Vermutung auf, dass der Einfluss der Diffusionsgeschwindigkeit eines nicht vollständig durch Öl blockierten Porensystems der Hydriffin Pulverelektrode verantwortlich für die Abweichung von einer idealen $i_{\max} \sim \sqrt{v}$ Charakteristik zeichnete.

Tabelle 7: Abhängigkeit des Spitzenstroms i_{\max} von der Vorschubgeschwindigkeit

v (mV/s)	Hydriffin CC spezial 06.05.		F300 07.05.	
	$i_{\max, \text{an.}}(\text{A})$	$i_{\max, \text{kat.}}(\text{A})$	$i_{\max, \text{an.}}(\text{A})$	$i_{\max, \text{kat.}}(\text{A})$
500	6,464E-05	-5,828E-05	8,871E-05	-8,885E-05
100	3,848E-05	-3,675E-05	4,147E-05	-4,102E-05
50	2,882E-05	-2,762E-05	2,953E-05	-3,003E-05
10	1,319E-05	-1,314E-05	1,406E-05	-1,427E-05

Darüber hinaus erkennt man eine Vorschubgeschwindigkeit abhängige Verschiebung der Potentiallage der Peak-Maxima. Bei Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit wuchs der Abstand zwischen anodischem und kathodischem Spitzenstrom, Ausdruck einer durchtrittsgehemmten Reaktion befördert durch den Ölanteil des Pulvers.^[207]

Tabelle 8 listet die Potentiallagen des anodischen (φ_{pa}) und kathodischen (φ_{pc}) Peak-Maximums sowie daraus resultierend den Peak-Abstand $\Delta\varphi_{\text{p}}$ auf. Mit Ausnahme der erwähnten Abweichung (Hydriffin CC spez., $v = 500$ mV/s) lagen die Werte im Vergleich zu einer Reaktion des Hexacyanoferrats an einer Platinelektrode^(*) auf ähnlichem Niveau.

Tabelle 8: Abhängigkeit des Peak-Abstands von der Vorschubgeschwindigkeit

v (mV/s)	Hydriffin CC spezial 06.05.			F300 07.05.			Hamann-Vielstich ^(*)	
	$\varphi_{\text{pa}}(\text{mV})$	$\varphi_{\text{pc}}(\text{mV})$	$\Delta\varphi_{\text{p}}(\text{mV})$	$\varphi_{\text{pa}}(\text{mV})$	$\varphi_{\text{pc}}(\text{mV})$	$\Delta\varphi_{\text{p}}(\text{mV})$	v (mV/s)	$\Delta\varphi_{\text{p}}(\text{mV})$
500	0,307	0,141	166	0,292	0,171	121	164	123
100	0,277	0,166	111	0,282	0,181	101	103	106
50	0,271	0,171	100	0,282	0,191	91	50	91
10	0,266	0,181	85	0,277	0,196	81		

(*) 5 mM $(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ in 0,5 M K_2SO_4 an Platinelektrode

Eine Reduktion der Hexacyanoferratkonzentration sollte die Dominanz des faradayschen Strom-Peaks in den Spektren reduzieren und kapazitive Ströme deutlicher sichtbar machen. Hierzu wurde die Konzentration des Hexacyanoferrats auf 0,01 mM gesenkt sowie in einem zusätzlichen Experiment 100 mg Organik in Form von Essigsäure zugegeben. Die Spektren aufgenommen bei Potentialvorschubgeschwindigkeiten von 10 bis 500 mV/s werden in Abbildung 71a-d wiedergegeben.

Anhand der Abbildungen lassen sich die Spektren in vier Bereiche unterteilen.

Zunächst der kathodische Randbereich, in dem die Stromantwort bei Reduktion der Vorschubgeschwindigkeit relativ betrachtet langsamer abnahm als im 2. Bereich zwischen 0 und 0,2 V vs Ag/AgCl der Fall. Dieser Umstand lässt auf eine im kathodischen Randbereich des Spektrums stärker ausgeprägte Abhängigkeit der Stromantwort von \sqrt{v} schließen, kennzeichnend für faradaysche Reaktionen, während Teilbereich 2 zwischen 0 und 0,2 V vermutlich eher einer $i \sim v$ Charakteristik folgt, somit kapazitive Ströme dominierten.

Es schließt sich Bereich 3 mit einer markanten Stromwelle zwischen 0,2 und 0,4 V an. Aus der Analyse der zykovoltammetrischen Spektren in reiner NaCl Lösung sowie in NaCl Lösung plus 1 mM Hexacyanoferrat ist bekannt, dass in diesem Bereich sowohl mit einem pseudokapazitiven Beitrag funktioneller Oberflächengruppen wie auch einem diffusionskontrollierten, faradayschen Beitrag der Fe(II) \rightarrow Fe(III) Oxidation zu rechnen ist. Relativ zu Bereich 2 nahm die Intensität der Stromwelle zwischen 0,2 und 0,4 V deutlich langsamer ab, was einen erheblichen Beitrag faradayschen Stroms vermuten lässt.

In Teilbereich 4 zwischen 0,4 und 0,6 V dominierten wieder kapazitive Ströme, wobei der Anteil faradayscher Ströme kurz vor dem Potentialumkehrpunkt zu steigen begann.

Darüber hinaus ließ sich keine Inhibition der $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Redoxreaktionen durch Zugabe von Essigsäure beobachten, die Strom-Spannungskurve stieg im anodischen Ast zwischen 0 und 0,4 V sowie im kathodischen Ast zwischen 0,3 und -0,1 V merklich an, was für einen zusätzlichen Beitrag kapazitiver/pseudokapazitiver Prozesse zur Stromantwort spricht.

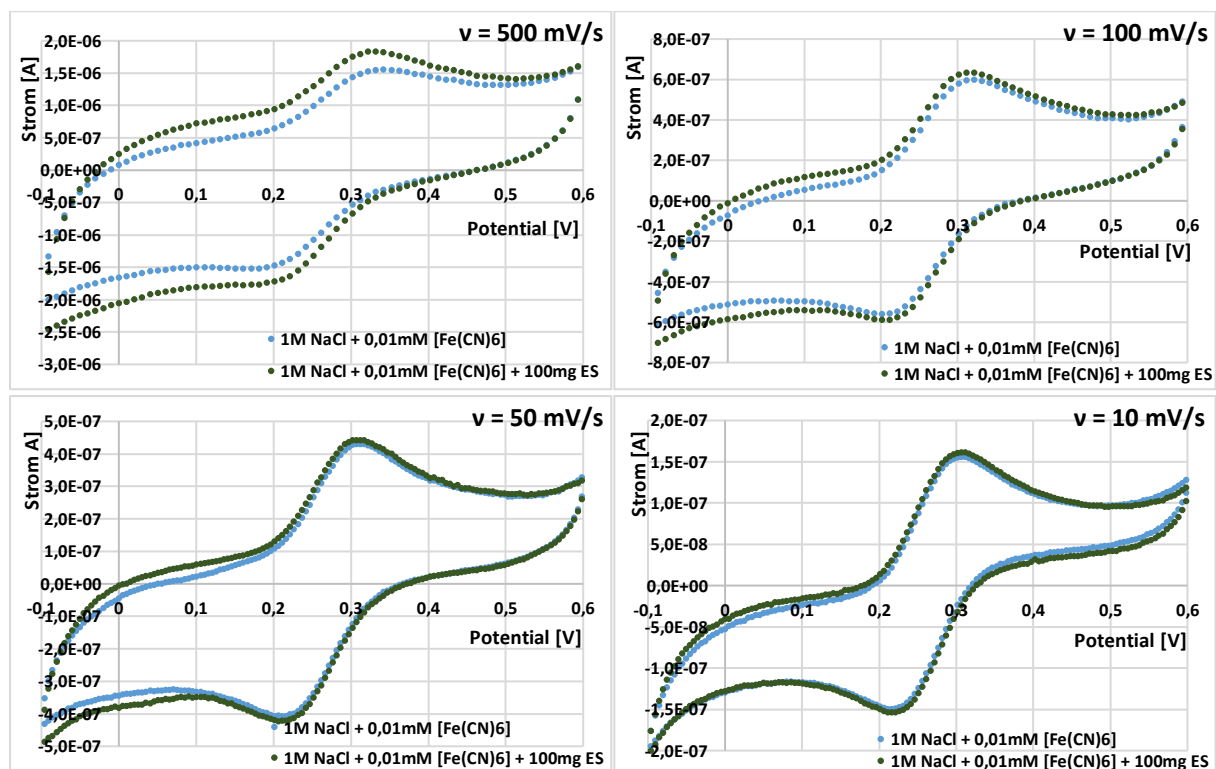


Abbildung 71a-d: Hydraffin CC spez., 1 M NaCl, 0,01 mM + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (blaue Kurven) optional 100 mg Essigsäure (grüne Kurven), Variation der Vorschubgeschwindigkeit ($v = 500, 100, 50, 10$ mV/s)

Eine differenziertere Analyse ermöglicht die graphische Darstellung der berechneten Anteile (pseudo-)kapazitiver sowie faradayscher Ströme des anodischen Asts an den Spektren der F300 Pulverelektrode in 0,1 M NaCl plus 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sowie der Hydriffin CC spezial Elektrode in 1 M NaCl plus 0,01 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in den Abbildungen 72 und 73. Die graphische Illustration bestätigt grundsätzlich die vorangestellte visuelle Beurteilung der Spektren. Während die Ströme in 0,1 M NaCl mit 1 mM Hexacyanoferrat überwiegend faradayschen Ursprungs waren, können in Abbildung 73 sehr anschaulich die bereits erwähnten 4 Bereiche nachvollzogen werden.

Dominanz faradayscher Ströme im Bereich des kathodischen Umkehrpunkts, ein kapazitives Regime zwischen 0 und 0,2 V, die faradaysche Redoxreaktion des Eisens mit möglicherweise unterlagerter pseudokapazitiver Reaktion funktioneller Oberflächengruppen sowie ein mehrheitlich von kapazitiven Strömen geprägter 4. Bereich bis zum anodischen Umkehrpunkt.

Ein eher unerwartetes Ergebnis war dabei die Zunahme des Anteils kapazitiver Ströme bei der Zugabe von Essigsäure. Zieht man aufgrund der relativ hohen Elektrolytkonzentration von 1 M NaCl das Helmholtzsche Modell einer starren Doppelschicht für eine erste Abschätzung der Kapazität heran, mit $C \sim \epsilon/d$, so sollte die Kapazität der Elektrode bei Zugabe von Essigsäure aufgrund einer im Vergleich zu Wasser geringeren Permittivität sowie in Relation zu dem Chloridion eines größeren Radius der Essigsäure eigentlich abnehmen und nicht steigen. Dieses auf den ersten Blick widersprüchliche Ergebnis wird zu einem späteren Zeitpunkt eingehender beleuchtet werden.

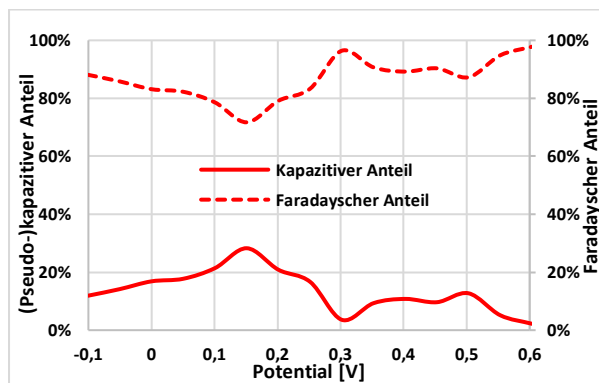


Abbildung 72: F300, 0,1 M NaCl, 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Potential abhängiger Anteil kapazitiver, faradayscher Ströme im anodischen Ast

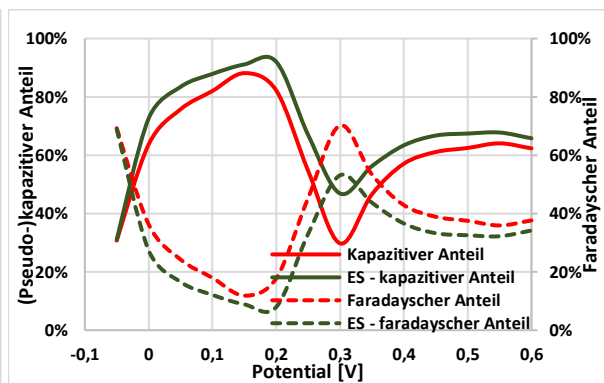


Abbildung 73: Hydriffin CC spez., 1 M NaCl, 0,01 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, optional 100 mg Essigsäure, Potential abhängiger Anteil kapazitiver, faradayscher Ströme im anodischen Ast

In Abwesenheit von Hexacyanoferrat sollten die resultierenden Spektren abgesehen von den Randbereichen des betrachteten Potentialfensters ausschließlich durch (pseudo-)kapazitive Ströme bestimmt werden. Die Ergebnisse einer Messreihe einer Hydriffin mod basierten Pulverelektrode in 0,1 M NaCl Lösung mit 100 mg Essigsäure unter Variation der Vorschubgeschwindigkeit werden in Abbildung 74a-d veranschaulicht. Die Analyse der gezeigten Spektren erlaubt bereits eine eindeutige Zuordnung der verschiedenen Bereiche der Spektren zu (pseudo-)kapazitiven respektive faradayschen Prozessen. Die Stromantwort an den Rändern der Spektren nahm bei Reduktion der Vorschubgeschwindigkeit relativ betrachtet deutlich langsamer ab als die Stromwelle in

der Mitte der Spektren bei 0,3 V. Die Randbereiche müssen daher von faradayschen Strömen dominiert worden sein, während die Stromwelle in der Mitte der Spektren pseudokapazitiven Ursprungs war. Bezieht man die Abbildungen 65 und 66 zu Beginn des Kapitels sowie die Ergebnisse der XPS Analysen, die eine signifikante Zunahme des Anteils an oxidiertem Kohlenstoff unter Strombelastung auswiesen, mit in die Überlegungen ein, so bestätigt sich die Annahme einer Redoxreaktion funktioneller Oberflächengruppen des Carbonyl-/Phenyl-Typs als Ursprung der Stromwelle. Eine diffusionskontrollierte, faradaysche Reaktion als Ursache kann ausgeschlossen werden.

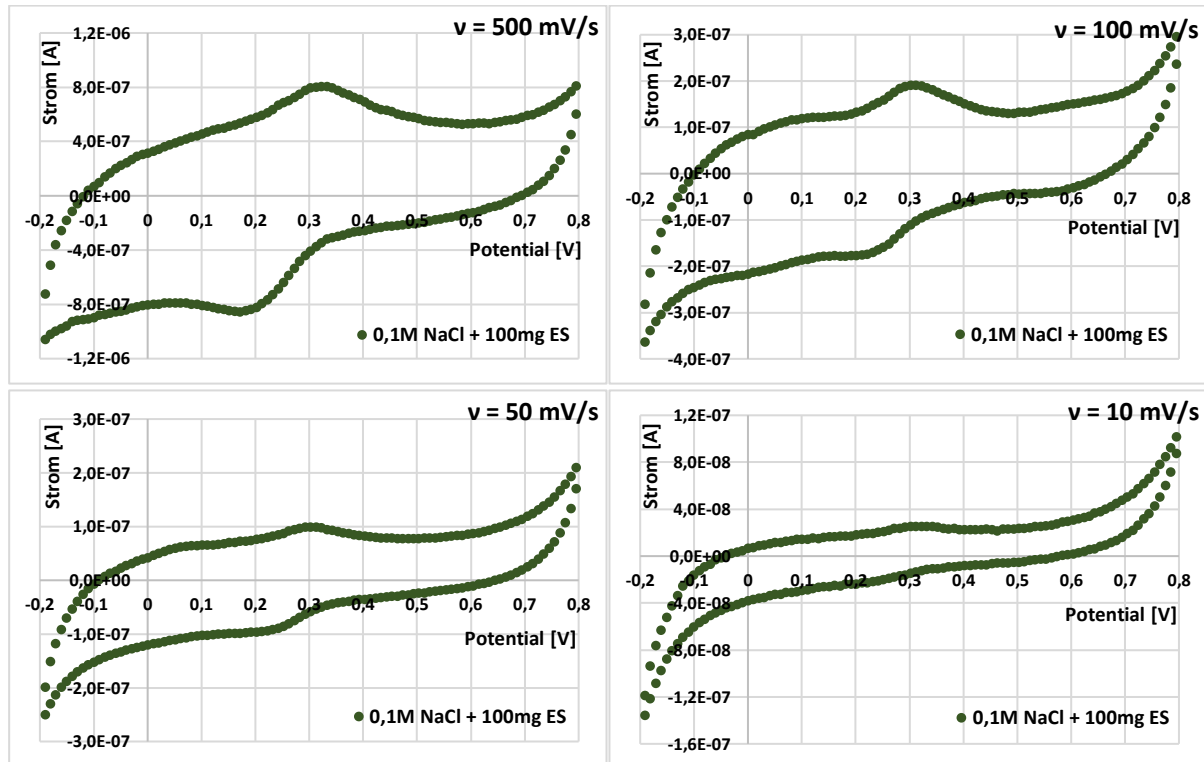


Abbildung 74a-d: Hydraffin mod, 0,1 M NaCl, 100 mg Essigsäure, Variation der Vorschubgeschwindigkeit ($v = 500, 100, 50, 10 \text{ mV/s}$)

In Abbildung 75 werden die berechneten Anteile (pseudo-)kapazitiver respektive faradayscher Ströme des obigen Experiments graphisch aufbereitet. Abbildung 76 zeigt zusätzlich die Ergebnisse vergleichbarer Experimente einer Hydraffin CC spezial basierten Pulverelektrode in 1 M NaCl plus alternativ 100 mg Ameisensäure oder Essigsäure. Die zugehörigen Spektren der Messreihe mit Essigsäurezugabe unter Variation der Potentialvorschubgeschwindigkeit finden sich im Anhang unter AA30a-d. Man erkennt in allen drei Experimenten dominierten (pseudo-)kapazitive Ströme den mittleren Bereich der Spektren, während der Anteil diffusionskontrollierter faradayscher Ströme in den Randbereichen des Potentialfensters signifikant anstieg. Da sich die Spektren im Bereich des anodischen Umkehrpunkts bei Carbonsäurezugabe nicht veränderten, wie weiter unten noch gezeigt werden wird, kann eine Beteiligung der Carbonsäuren an der faradayschen Reaktion in dem betrachteten Potentialbereich ausgeschlossen werden. Auch können Redoxreaktionen der Kohlenstoffelektrode als Ursache des Anstiegs faradayscher Ströme negiert werden, da diese wie bereits diskutiert

keine $i \sim \sqrt{v}$ Charakteristik zeigen, eine oxidative Degradation der Kohlenstoffmatrix kann für den betrachteten Potentialbereich ausgeschlossen werden.

Verantwortlich muss die Elektrolyse des Wassers ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2 H_2O$, $E^0 = 1,23 V$) unter Freisetzung molekularen Sauerstoffs sein, die thermodynamisch unter den bestehenden Voraussetzungen bei $pH \sim 5,6$ ab circa 0,7 V gegen die Ag/AgCl Referenz möglich ist. Der Sauerstoff wurde im Bereich des kathodischen Umkehrpunkts wieder reduziert mutmaßlich über den Peroxid-Weg und ist maßgeblich verantwortlich für den Anstieg der faradayschen Ströme in diesem Bereich.^[208]

Zusätzliche Quellen molekularen Sauerstoffs waren einmal, der in dem Elektrolyt gelöste, atmosphärische Sauerstoff sowie der während des Herstellungsprozesses an der Pulverelektrode chemisorbierte Sauerstoff^[209], so dass die Sauerstoffoxida-tions-respektive -reduktionsströme nicht notwendigerweise betragsgleich sein mussten.

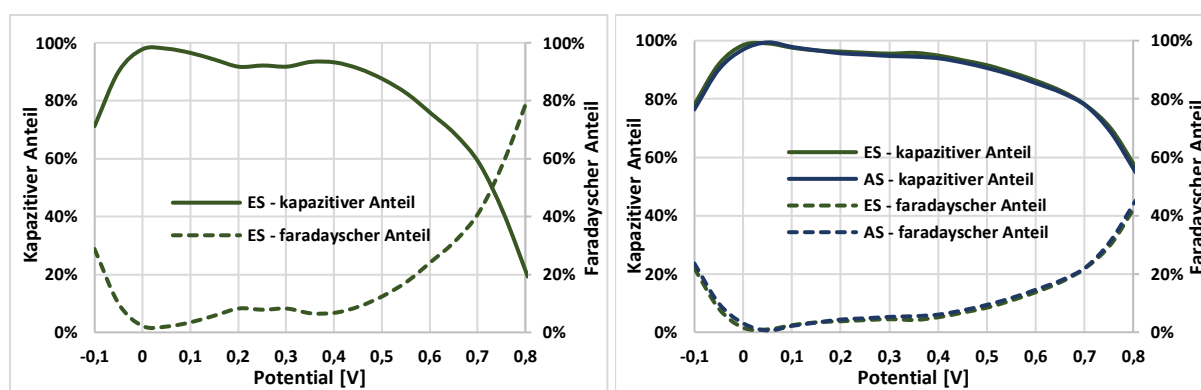


Abbildung 75: Hydraffin mod, 0,1 M NaCl, 100 mg ES, Potential abhängiger Anteil kapazitiver sowie faradayscher Ströme des anodischen Asts

Abbildung 76: Hydraffin CC spez., 1 M NaCl, 100 mg AS/ES, Potential abhängiger Anteil kapazitiver sowie faradayscher Ströme des anodischen Asts

Zusammenfassend kann festgehalten werden, die Ströme in einem Potentialbereich zwischen 0 und 0,6 V waren in Abwesenheit einer elektrochemisch aktiven Substanz wie Hexacyanoferrat in der Lösung (pseudo-)kapazitiven Ursprungs. Die untersuchten Carbonsäuren zeigten sich in dem relevanten Potentialbereich elektrochemisch stabil. Die in nahezu allen Spektren im schwach sauren bis sauren pH-Bereich erkennbare Stromwelle kann auf eine pseudokapazitive Redoxreaktion einer funktionellen Oberflächengruppe des Carbonyl-/Phenyl-Typs zurückgeführt werden.

4.3.4. Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Aufgrund der manuellen nicht vollständig reproduzierbarenmPräparation des Kohlenstoffpulvers hinsichtlich einer homogenen Verteilung zwischen Partikeln und Öl sowie der Pulverelektroden selbst in Bezug auf Anpressdruck und Oberflächenbeschaffenheit kam es zu Schwankungen in der absoluten Höhe der Stromantwort von Messreihe zu Messreihe.

Um dennoch einen Vergleich verschiedener Messreihen zu ermöglichen, wird die relative Veränderung der Stromantwort zur Basis initiale Messung bewertet.

Abbildung 77 zeigt die Veränderung der Stromantwort sechs unabhängiger Messreihen einer Hydraffin CC spezial Pulverelektrode in 0,1 M NaCl Lösung bei pH 5,6.

[208] Bouhadana [2011], He [2016], Kim [2016], Kastening [1986], Tang [2017]
 [209] Kalcher [2006, 2012], Kinoshita [1988], Prober [1975]

Die Basis bildet die initiale Messung nach Eintauchen der Elektrode in die Elektrolytlösung. Die Messung nach 20 h zeigt die Spektren nachdem sich die Stromantwort innerhalb einer hinreichenden Anzahl an Zyklen (≥ 100) stabilisiert hatte.

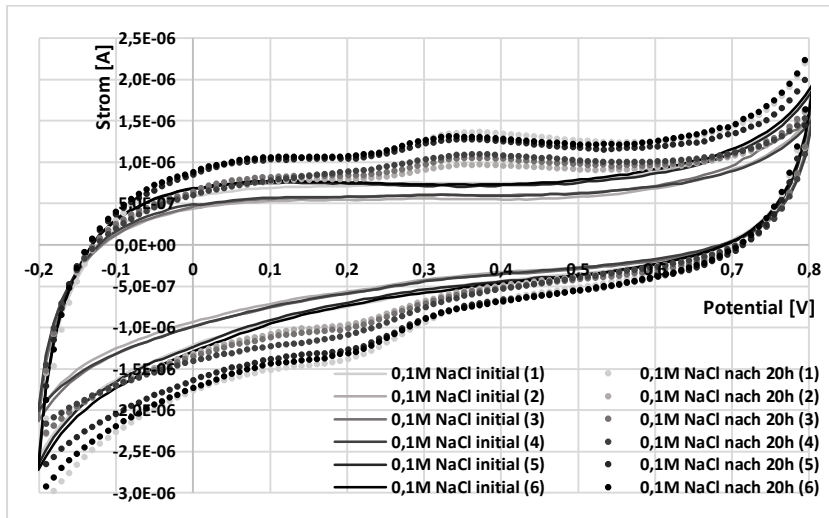


Abbildung 77: Hydraffin CC spez., 0,1 M NaCl, Vergleich initiales CV Spektrum – Spektrum nach 20 h

Tabelle 9 listet die absolute Höhe der Stromantwort zwischen anodischem und kathodischem Ast bei einem Potential von 0,2 V der initialen und der Messung nach 20 h sowie den Quotienten aus beiden Messungen auf.

Man erkennt wie bereits anhand der Spektren in Abbildung 77 ersichtlich eine signifikante Abweichung der absoluten Höhe der Stromantwort von Messreihe zu Messreihe. Das relative Verhältnis der Stromantwort aus initialer Messung und Messung nach 20 h war jedoch ähnlich, so dass ein Vergleich einzelner Messreihen untereinander auf Basis relativer Veränderungen zur Basis - initiale Messung - möglich ist.

Tabelle 9: Absolute Stromantwort sowie Quotient aus initialer und Messung nach 20 h

Messreihe	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Abstand 20 h	2,451E-06	1,763E-06	1,852E-06	1,970E-06	2,309E-06	2,386E-06
Abstand initial	1,460E-06	1,106E-06	1,154E-06	1,164E-06	1,422E-06	1,475E-06
Quotient	1,679	1,594	1,605	1,693	1,624	1,618

Aus den Messungen nach 20 h wurden die differentiellen Kapazitäten der Kohlenstoff-Pulver-Elektroden auf Basis verschiedener Muster pro cm^2 Elektrodenfläche bestimmt. Abbildung 78 zeigt exemplarisch die Ergebnisse je zweier Messungen an Hydraffin CC spez., Epibon A sowie Hydraffin mod basierten Pulvern. Deutlich erkennbar ist die Potentialabhängigkeit der differentiellen Doppelschichtkapazität unter dem Einfluss der Pseudokapazität,

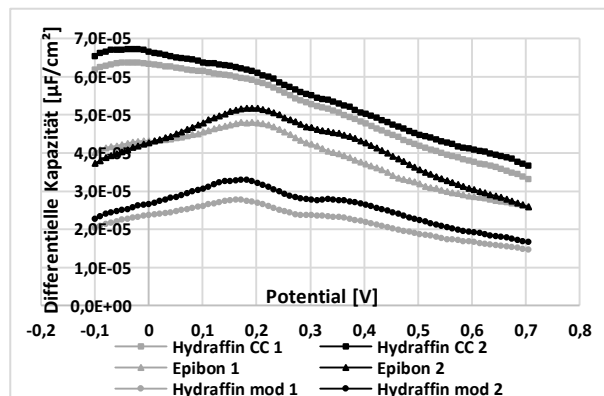


Abbildung 78: Potential abhängige differentielle Kapazitäten der Muster Hydraffin CC spez., Epibon A und Hydraffin mod

wobei sich die Kurven von Epibon A und Hydriffin mod nicht in den Zahlenwerten aber doch im Verlauf stark ähneln. Im Gegensatz dazu durchlaufen die Kurven im Falle der Hydriffin CC spezial Pulverelektroden kein Maximum bei 0,2 V, hier deutet sich nur eine schwache Schulter an, das Maximum ist zu wesentlich kathodischeren Potentialen um -0,05 V verschoben. Der grundsätzlich von den Mustern Epibon A und Hydriffin mod abweichende Verlauf ließ sich in allen Messungen bestätigen.

Aufgrund erheblicher Schwankungen in der absoluten Höhe der Stromantwort und daraus abgeleitet der differentiellen Kapazitäten von Messreihe zu Messreihe werden in Tabelle 10 nur Aktivkohlemuster aufgelistet, für deren Bewertung mindestens 6 Vergleichsmessungen zur Verfügung standen. Die Kapazitäten weiterer Aktivkohlemuster, deren Mittelwerte aufgrund einer geringeren Anzahl an Einzelmessungen weniger verlässlich sind, lagen innerhalb der Spanne von Hydriffin mod und CC spezial. Aus den differentiellen Kapazitäten pro cm² Elektrodenflächen bei 0,2 V wurden rekurierend auf die nach der BET Methode gemessenen Oberflächen die spezifischen Kapazitäten pro g Aktivkohle abgeleitet.

Tabelle 10: Durchschnittliche differentielle Kapazitäten in μF bei 0,2 V pro cm² Elektrodenfläche sowie g Pulver bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 500 mV/s, Elektrolyt 0,1 M NaCl, pH 5,6

	Hydriffin CC spez.	Hydriffin mod	Epibon A
Ø Kapazität [$\mu\text{F}/\text{cm}^2$]	60,8	27,4	46,5
Ø Kapazität [F/g]	860	373	528

Die gemessenen Kapazitäten einer Aktivkohle werden einerseits determiniert durch die Materialeigenschaften, dazu zählen die Gesamtoberfläche^[210], die Porengrößenverteilung^[211] sowie die Oberflächenchemie in Form funktioneller Sauerstoffgruppen, welche Beiträge zur Pseudokapazität^[212] und der Benetzbarkeit^[213] liefern, aber auch den Zugang der Poreneingänge blockieren können^[214], wobei monooxygenierte Sauerstoffgruppen insbesondere des Carbonyl-Typs mehrheitlich als Kapazitätspromotoren angesehen, bioxygenierte Gruppen des Carboxyl-Typs für die Porenblockade verantwortlich gemacht werden und daher eher kontraproduktiv wirken^[215], andererseits durch die Art und Konzentration des Elektrolyts.^[216]

Hinzu kommt der Effekt der Vorschubgeschwindigkeit^[217] sowie im Falle von Kohlenstoff-Pulver-Elektroden das Mischungsverhältnis Aktivkohlepulver zu Öl.^[218] Aufgrund der zahlreichen Einflussfaktoren gestaltet sich ein Vergleich mit Literaturangaben als schwierig.

[210] Frackowiak [2001], Hou [2006], Lin [1999], Lozano-Castelló [2003], Qu [1998], Woodard [1986], Zapata-Benabithé [2012]

[211] Frackowiak [2001], Hou [2006], Lozano-Castelló [2003], Qu [1998], Salitra [2000], Tabti [2014]

[212] Bleda-Martinez [2005, 2006], Frackowiak [2001], Gao [2014], Gineys [2017], Hu [2004], Lozano-Castelló [2003], Porada [2015], Tabti [2014], Zapata-Benabithé [2012]

[213] Bleda-Martinez [2005, 2006], Frackowiak [2001], Gao [2014], Lozano-Castelló [2003], Tabti [2014]

[214] Berenguer [2012, 2019], Niu [2006], Tabti [2013]

[215] Bleda-Martinez [2005], Cheng [2003], Nian [2002]

[216] Barisci [2000], Kim [2013], Li [2009], Liu [2016], Yang [2003], Yeh [2015], Zou [2008]

[217] Barisci [2000], Li [2009], Pandolfo [2010], Porada [2012], Yang [2003], Yeh [2015], Zafra [2013], Zapata-Benabithé [2012]

[218] Urbaniczky [1984]

Pulverelektroden auf Basis von Graphit zeigen vergleichbar mit Metalloberflächen Kapazitäten im Bereich $10 - 25 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.^[219]

Die für aktivierte Kohlenstoffmodifikationen bestimmten Werte liegen üblicherweise in einem Bereich um $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ respektive in Abhängigkeit von den zahlreichen obig genannten Einflussfaktoren zwischen 100 und 200 F/g, wobei die Schwankungsbreite erheblich ist.^[220]

Die Werte der eigenen Messungen, insbesondere bei Hydriffin CC spezial und Epibon A basierten Pulvern, liegen jedoch deutlich außerhalb der normalen Bandbreite.

Als möglich Ursache kann angenommen werden, dass zwar ein Großteil des Porenvolumens der Aktivkohle durch das Paraffinöl eliminiert wurde, aber offenbar nicht das gesamte Volumen. Ein kleiner Teil der Poren schien weiterhin aktiv gewesen zu sein, die wahre Elektrodenfläche demnach größer als bei einer planaren Oberfläche angenommen. Gestützt wird diese These durch zwei weitere Beobachtungen:

Zum einen lagen die Peak-Stromdichten der Redoxreaktion des Hexacyanoferrats pro cm^2 Elektrodenfläche an einer Pulverelektrode auf Basis von Hydriffin CC spezial merklich höher als bei vergleichbaren Messungen an einer kommerziellen Graphitelektrode wie sie in den Experimenten an der Filterpressenzelle mit variabler Schichtdicke zum Einsatz kam. Zum anderen zeigte sich die Kapazität im Falle der Pulverelektrode leicht von der Potentialvorschubgeschwindigkeit abhängig. Reduzierte man die Vorschubgeschwindigkeit von 500 auf 100, 50 respektive 10 mV/s stieg die gemessene Kapazität der Pulverelektrode wie beispielhaft aus Tabelle 11 ersichtlich. Die differentiellen Kapazitäten einer Hydriffin CC spezial basierten Pulverelektrode bei einem Potential von 0,2 V in 1 M NaCl Lösung wurden dabei auf den theoretischen Wert 1 bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 500 mV/s normiert.

Tabelle 11: Abhängigkeit der differentiellen Kapazitäten von der Vorschubgeschwindigkeit

	$v = 500 \text{ mV/s}$	$v = 100 \text{ mV/s}$	$v = 50 \text{ mV/s}$	$v = 10 \text{ mV/s}$
Hydriffin CC spezial 1	1	1,06	1,15	1,49
Hydriffin CC spezial 2	1	1,08	1,13	1,37
Hydriffin CC spezial 3	1	1,13	1,22	1,5

Aufgrund kinetischer Transporthemmung ist die Diffusions- und Migrationsgeschwindigkeit der Moleküle und Ionen insbesondere in den Mikroporen im Vergleich zu den korrespondierenden Geschwindigkeiten in freier Lösung deutlich verlangsamt.^[221] Schnelle Vorschubgeschwindigkeiten stehen der Einstellung eines Konzentrationsgleichgewichts zwischen (Mikro-)Poren und umgebender Lösung und somit einer vollständigen Aufladung der Doppelschicht entgegen, es resultieren zum einen niedrigere Kapazitäten, zum anderen weicht das Aussehen der zykovoltammetrischen Spektren aufgrund von Widerstandseffekten in den Poren immer stärker von der charakteristischen Rechteckform rein kapazitiver Spektren ab.^[222]

[219] Gamry [online Ressource]

[220] Bán [1998], Eisinger [1990], Porada [2015], Rong [2005], Tabti [2014]

[221] Han [2014], Hou [2006], Kastening [1986, 2005], Koresh [1977], Liu [2005], Pandolfo [2006], Porada [2012], Qu [1998], Seo [2010], Yang [2003]

[222] Bayram [2010, 2011], Conway [2002], Hou [2006], Li [2009], Liu [2005], Niu [2006], Yeh [2015], Zafra [2013], Zou [2008]

Im Falle überwiegend mikroporöser Elektroden macht sich der Diffusionswiderstand bereits bei Vorschubgeschwindigkeiten > 5 mV/s, bei mesoporösen Materialien ab circa 20 mV/s in Form von „gekippten“ Spektren bemerkbar.

Die auch bei sehr schnellen Vorschubgeschwindigkeiten von 500 mV/s nahezu rechteckige Form der meisten im Rahmen dieser Arbeit an Kohlenstoff-Pulver-Elektroden aufgenommenen zykelvoltammetrischen Spektren weist auf einen hohen Anteil mit Öl blockierter Poren hin.

Nichtsdestotrotz lassen die zahlreichen aus den Untersuchungen der Redoxreaktion des Hexacyanoferrats sowie der Bestimmung der Kapazitäten der Pulverelektroden abgeleiteten Hinweise eine elektrochemische Aktivität zumindest eines kleinen Teils der Poren vermuten, welche möglicherweise aufgrund im Vergleich zu der umgebenden Lösung abweichender pH-Werte auch für den Anstieg der Stromantwort vor dem thermodynamisch vorausgesagten Potential von 0,7 V bezogen auf die Referenzelektrode bei pH 5,6 verantwortlich sein könnte.^[223] Darüber hinaus begründet die postulierte Aktivität der Poren eine geringfügige Unsicherheit in der Bestimmung (pseudo-)kapazitiver respektive faradayscher Anteile der Kapazität unter Variation der Vorschubgeschwindigkeit.

Die signifikant unterschiedlichen Kapazitäten zwischen Hydriffin CC spezial und Hydriffin mod Pulvern können, da Hydriffin mod auf Hydriffin CC spezial basiert und beide Kohlen ein sehr ähnliches Porenvolumen sowie eine vergleichbare Porenverteilung aufweisen, nicht auf den Faktor Öl zurückgeführt werden.

Dieses Phänomen kann stattdessen mit dem deutlich reduzierten Sauerstoffanteil der Hydriffin mod im Vergleich zu der Hydriffin CC spezial Kohle als Folge des Ausheizens unter Argon Atmosphäre und daraus resultierend einer schlechteren Benetzbarkeit der Oberfläche, was zu einer Verringerung der aktiven Elektrodenoberfläche führte, in Verbindung gebracht werden.^[224]

Die anodische Re-Oxidation der aktiven Zentren an den Rändern der Graphenschichten erzeugte im Falle der Hydriffin mod Pulverelektrode offenbar überwiegend monooxygenierten Kohlenstoff des Carbonyl-Typs, was die dominante Stromwelle in den Spektren des Hydriffin mod Pulvers erklärt. Die gleiche Aussage besitzt ebenfalls für eine Epibon mod basierte Pulverelektrode Gültigkeit.

Eine Bewertung oder gar angedachte Selektion der verschiedenen Aktivkohlemuster anhand der Kapazität der korrespondierenden Pulverelektroden ist aufgrund des Einflusses des Öls auf das Porenvolumen und daraus resultierend auf die wahre, aktive Oberfläche des Pulvers nicht möglich, wohl aber lassen sich relative Kapazitätsänderungen aufgrund der Variation des pH-Werts, des Einflusses verschiedener Lösungsmittel oder durch Zugabe von Organik in Form einer kurzkettigen Carbonsäure innerhalb einer Reihe von Experimenten an ein und demselben Aktivkohlemuster vergleichen.

[223] Ania [2007], Hemmatifar [2017]

[224] Urbaniczky [1984]

4.3.5. Experimente in saurer & basischer NaCl Lösung

In den Abbildungen 79 und 80 dargestellt sind die zykl voltammetrischen Spektren je dreier Messreihen an Hydraffin CC spezial basierten Pulverelektroden einmal in saurer (pH ~ 3,1) und einmal in basischer (pH ~ 10,7) 0,1 M NaCl Lösung nach Zugabe von 1 mg respektive 10 mg Organik in Form von Ameisensäure (blaue Kurven), Essigsäure (grüne Kurven) oder Capronsäure (orangene Kurven). Um mögliche Änderungen des Anteils kapazitiver Ströme durch Zugabe einer Carbonsäure besser sichtbar zu machen, wurde in diesen Experimenten wie auch in allen übrigen im Anschluss gezeigten Messreihen eine Vorschubgeschwindigkeit von 500 mV/s gewählt.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur Spektren mit zwei verschiedenen Konzentrationen an Organik präsentiert, die vollständigen Spektren mit sukzessiver Erhöhung des Anteils der organischen Komponente finden sich im Anhang unter AA31 – AA36.

In den Spektren bei pH ~ 3,1 bemerkt man die beiden typischen aus Abbildung 67 bekannten Stromwellen. Im Falle der Messreihe mit Essigsäure ist die Ausprägung der Stromwellen sehr dezent, in den Detailspektren (siehe Anhang AA32) jedoch klar erkennbar. Die Ursache der unterschiedlich starken Ausprägung der Stromwellen ist weniger in der Carbonsäurezugabe als vielmehr in der nicht einheitlichen Beschaffenheit der Pulverelektrode durch die manuelle Präparation zu suchen. In basischer Lösung zeigte sich ebenfalls ein vertrautes Bild eines abgesehen von dem Anstieg der Stromantwort an den Rändern des Potentialbereichs nahezu konturlosen Spektrums. Die Zugabe von Organik änderte am Aussehen der Spektren im Vergleich zu den Grundspektren in saurer respektive basischer 0,1 M NaCl Lösung nach 20 h nichts.

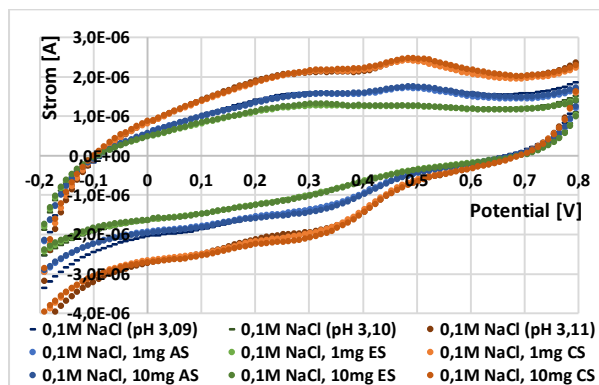


Abbildung 79: Hydraffin CC spez., saure 0,1 M NaCl Lösung (pH 3,1), Ameisensäure, Essigsäure, Capronsäure jeweils 1 respektive 10 mg

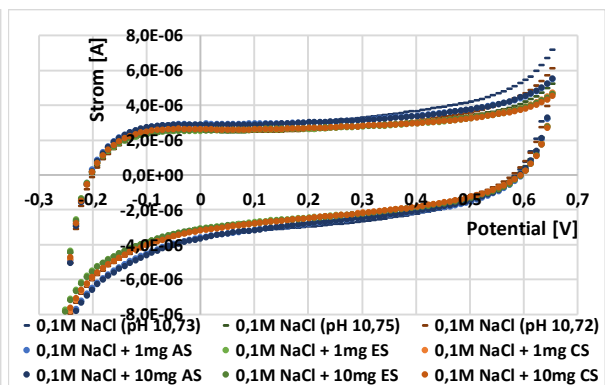


Abbildung 80: Hydraffin CC spez., basische 0,1 M NaCl Lösung (pH 10,7), Ameisensäure, Essigsäure, Capronsäure jeweils 1 respektive 10 mg

Die Experimente mit Essigsäure in saurer, respektive basischer 0,1 M NaCl Lösung wurden an Epibon A basierten Pulverelektroden wiederholt, siehe Abbildungen 81 und 82. Auch hier zeigt sich das aus den Messungen zur pH-Abhängigkeit bekannte Bild einer Stromwelle im sauren pH-Bereich zwischen 0,4 und 0,6 V im anodischen Ast und einer Stufe um 0,4 V im kathodischen Ast sowie eines im Mittelteil konturlosen Spektrums im basischen pH-Bereich. Die sukzessive Zugabe von Essigsäure bis zu einer Konzentration von 100 mg pro 100 ml veränderte am Erscheinungsbild der Spektren nichts.

4. Ergebnisse – Kohlenstoff-Pulver-Elektroden

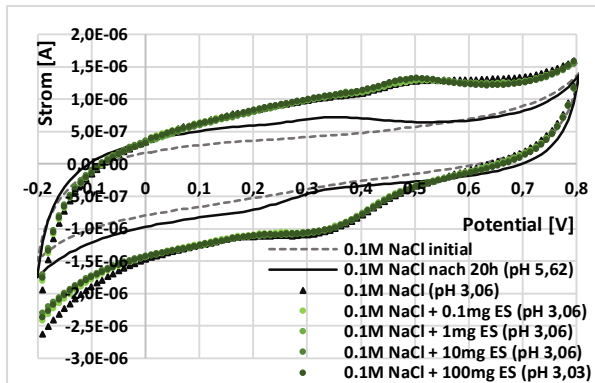


Abbildung 81: Epibon A, saure 0,1 M NaCl Lösung (pH ~ 3,1), Essigsäure 0,1 – 100 mg

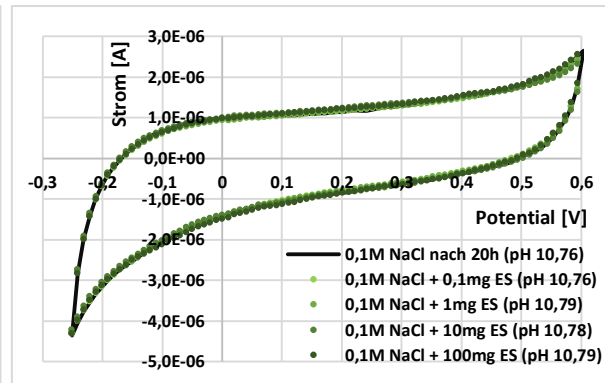


Abbildung 82: Epibon A, basische 0,1 M NaCl Lösung (pH ~ 10,8), Essigsäure 0,1 – 100 mg

Übereinstimmende Ergebnisse wurden bei zusätzlichen Experimenten an Pulverelektroden weiterer Aktivkohlemustern erhalten, siehe hierfür die Abbildungen AA37 bis AA40 im Anhang.

Es kann somit festgestellt werden, die Zugabe von Carbonsäure zu einer 0,1 M NaCl Lösung im sauren sowie im basischen pH-Bereich beeinflusste die zykl voltammometrischen Spektren nicht, die Kapazität der elektrolytischen Doppelschicht blieb bei Zugabe von Ameisensäure, Essigsäure oder Capronsäure unverändert. Dieser Befund lässt darauf schließen, es fand keine Umorganisation oder Verdrängung von Wassermolekülen und/oder Elektrolytionen in respektive aus der Doppelschicht statt, die zwangsläufig einen Ladungsfluss induziert hätte, es scheint demnach weder eine spezifische noch eine nicht spezifische Adsorption der Carbonsäuren erfolgt zu sein.

Ruft man sich die aus den Ergebnissen der Adsorptionsisothermen abgeleiteten Erkenntnisse in Erinnerung, so lässt sich der Befund leicht erklären.

Im sauren pH-Bereich lagen die Carbonsäuren protoniert und somit neutral vor, eine elektrochemische Polarisation der Kohle wirkt jedoch nur schwach auf Neutralteilchen.^[225] Da in der Lösung andererseits negativ geladene Chloridionen im Überschuss vorhanden waren, dominierten diese die Doppelschicht und verhinderten eine Elektrosorption der Carbonsäuren.

Im Falle eines basischen pH-Werts waren sowohl die Carbonsäuren als auch die Oberfläche der Kohle aufgrund der funktionellen Sauerstoffgruppen negativ geladen. Die negative Oberflächenladung führte zu einer stark repulsiven Wechselwirkung mit den negativ geladenen Carbonsäuremolekülen, eine Elektrosorption wurde trotz positiver Polarisation der Elektrode verhindert. Die Oberflächenchemie dominierte über die Elektrochemie.

4.3.6. Experimente in schwach saurer NaCl Lösung

Ein anderes Bild zeigte sich in schwach saurer NaCl Lösung bei pH ~ 5.6. Dargestellt werden in den Abbildungen 83, 85 sowie 87 auf der linken Seite die Spektren aufgenommen an Hydriffin CC spezial basierten Pulverelektroden in 0,1 M NaCl Lösung, auf der rechten Seite in den Abbildungen 84, 86 und 88 werden vergleichbare Messungen in einer 1 M NaCl Lösung präsentiert.

[225] Niu [2002]

Zunächst fällt auf, dass die Abstände zwischen anodischem und kathodischem Ast bei den Messungen in 1 M NaCl größer sind als bei den Messungen in 0,1 M NaCl. Die Kapazität der Pulverelektrode stieg somit in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration (siehe hierzu die Zahlenwerte in der Tabelle 14) merklich an.^[226]

Zudem erkennt man, die Stromantwort wuchs bei Zugabe einer Carbonsäure in allen sechs Spektren im anodischen Ast bei Potentialen zwischen -0,1 und +0,4 V, im kathodischen Ast zwischen +0,3 und -0,2 V signifikant an. Die Addition von Organik in Form kurz- bis mittelkettiger Carbonsäuren in schwach saurer Lösung induzierte offenbar eine Umorganisation der elektrolytischen Doppelschicht, es floß ein (pseudo-)kapazitiver Strom. Im anodischen Ast erfolgte dabei die Elektrosorption, während es bei Potentialrücknahme im kathodischen Ast zur Elektrodesorption der entsprechenden Carbonsäure kam.

Allerdings lassen sich konzentrationsabhängige Unterschiede der relativen Zuwächse der Stromantwort zwischen Ameisensäure auf der einen und Essigsäure sowie Capronsäure auf der anderen Seite identifizieren. Die Stromantwort stieg im Falle der Ameisensäurezugabe erst bei höheren Konzentrationen an Organik in Lösung signifikant an, wobei diese Beobachtung im Besonderen für die 1 M NaCl Lösung gilt, wohingegen bei Zugabe von Essigsäure oder Capronsäure der Hauptanstieg bereits bei geringeren Konzentrationen der Carbonsäure erfolgte. Erstaunlicherweise schien der unpolare Rest wie auch bei der Adsorption ohne Potentialeinfluss einen Selektionsvorteil bei der Elektrosorption zu erzeugen.

Die im anodischen und kathodischen Ast geflossenen Ladungsmengen waren in allen Fällen nahezu kongruent, so dass von einer reversiblen Elektrosorptions-/Desorptionsreaktion ausgegangen werden kann, mit der Einschränkung, dass ein Teil der geflossenen Ladung auf die faradaysche Wasserelektrolyse sowie die Reduktion gelösten Sauerstoffs zurückzuführen ist, deren Beiträge nicht notwendigerweise identisch waren.

Die Analyse der pH abhängigen Ladung der Carbonsäuren respektive der Kohlenstoffoberfläche liefert die Erklärung, warum in schwach saurer Lösung im Gegensatz zu Experimenten in saurer und basischer Lösung eine Elektrosorptionsreaktion registriert werden konnte. Die Berechnung des Dissoziationsgrades der Säuren unter Berücksichtigung der jeweiligen pK_s -Werte zeigt, in schwach saurer Lösung bei pH 5,6 lag Ameisensäure nahezu vollständig Essigsäure und Capronsäure mehrheitlich dissoziiert, das heißt geladen, vor. Auf ein geladenes Molekül kann das angelegte Potential effektiv wirken. Die Oberfläche der Kohle war bei pH 5,6 zwar ebenfalls negativ geladen jedoch nur partiell, wie die Bestimmung des Zeta-Potentials in Abbildung 47 zeigt. Offenbar wurde durch die positive elektrische Aufladung der Pulverelektrode bei Anlegen eines anodischen Potentials die bei pH 5,6 auf der Oberfläche vorhandenen negativen Ladungen der funktionellen Gruppen überkompensiert, es konnte eine Elektrosorption der negativ geladenen Carbonsäureanionen erfolgen.

Unter diesem Aspekt erscheint auch der Umstand, dass die Desorptionsreaktion ebenfalls bei positiven Potentialen bezogen auf das Potential einer Standard-Wasserstoff-Referenzelektrode während des Potentialrücklaufs einsetzte, einleuchtend. Unterschritt die Potential abhängige Aufladung der Elektrode einen bestimmten Betrag, konnte die negative Oberflächenladung der funktionellen Gruppen nicht mehr kompensiert werden.

Die Gesamtladung der Elektrode zusammengesetzt aus elektrischer Ladung der Matrix und chemischer Oberflächenladung wurde negativ, es kam zur Abstoßung/Desorption der Carbonsäureanionen.

Aus den Spektren kann ein optimales Arbeitsfenster für eine Potential gesteuerte Adsorptions-/Desorptionsreaktion abgeleitet werden. Der anodische Umkehrpunkt sollte dabei bei Potentialen im Bereich um 0,5 V der kathodische Umkehrpunkt in einem Bereich um -0,2 V gegen Ag/AgCl liegen. Die Darstellung eines vergleichenden Experiments zur Bestimmung des optimalen Arbeitsfensters mit einer Wasserstoffelektrode als Referenz wird im Anhang unter AA41 gezeigt.

Die Zunahme der Stromantwort bei der Elektrosorption von Ameisen-, Essig- oder Capronsäure erscheint wie bereits an anderer Stelle ausgeführt zunächst widersprüchlich.

Die im Vergleich mit den Carbonsäureanionen kleineren Chloridionen sollten eine kompaktere Helmholtz Schicht mit kürzerer Distanz zwischen den elektronischen und ionischen Ladungsschwerpunkten bilden, was nach dem Helmholtz Modell zu einer höheren Kapazität der starren Schicht bestehend aus Chloridionen führt. Darüber hinaus zeigte sich der Einfluss der Elektrolytionenkonzentration auf die Kapazität der Doppelschicht wesentlich kleiner als theoretisch nach dem Gouy-Chapman Modell mit \sqrt{c} vorausgesagt, erkennbar an dem moderaten Anstieg der Kapazität beim Übergang von einer 0,1 M zu einer 1 M NaCl Lösung, so dass die Ursache der signifikanten Kapazitätssteigerung nicht alleine durch eine Zunahme der Ionenkonzentration in der diffusen Doppelschicht durch Anreicherung von Carbonsäureionen erklärt werden kann. Da die Kapazität der starren, äußeren Doppelschicht rein formal unabhängig von der Ionenkonzentration ist, bei nicht spezifischer Adsorption eines Carbonsäureanions der Abstand der Ladungsschwerpunkte anwächst und somit die Kapazität sinkt, kann der Widerspruch nur durch die Annahme einer zusätzlichen spezifischen Adsorption der Carbonsäureanionen in der inneren Helmholtz Schicht mit partiellem Ladungstransfer aufgelöst werden.

Die Hydratationsenergien des Formiat, Acetat sowie Chloridions liegen auf ähnlichem Niveau, so dass grundsätzlich von einer ähnlichen Neigung zu spezifischer Adsorption auszugehen ist, der Unterschied kann jedoch in der höheren Elektrosorptionswertigkeit der organischen Anionen begründet sein.

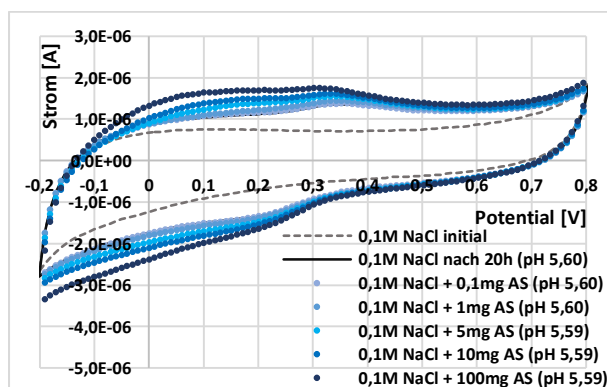


Abbildung 83: Hydraffin CC spez., 0,1 M NaCl Lösung (pH 5,6), Ameisensäure (c = 0,1 – 100 mg)

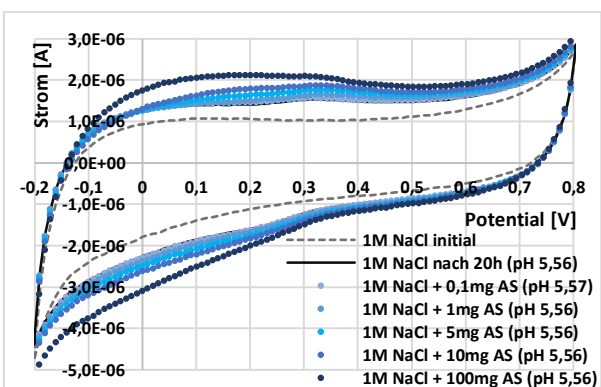


Abbildung 84: Hydraffin CC spez., 1 M NaCl Lösung (pH ~ 5,6), Ameisensäure (c = 0,1 – 100 mg)

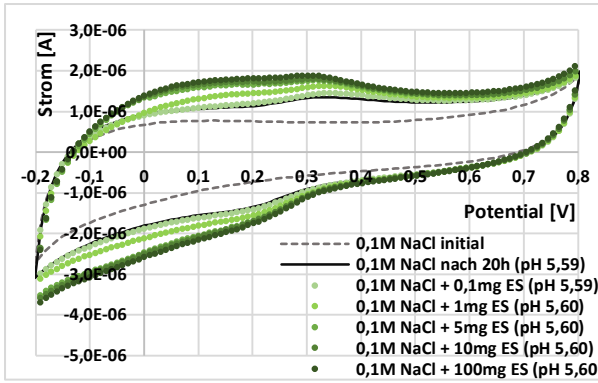


Abbildung 85: Hydrffin CC spez., 0,1 M NaCl Lösung (pH 5,6), Essigsäure (c = 0,1 – 100 mg)

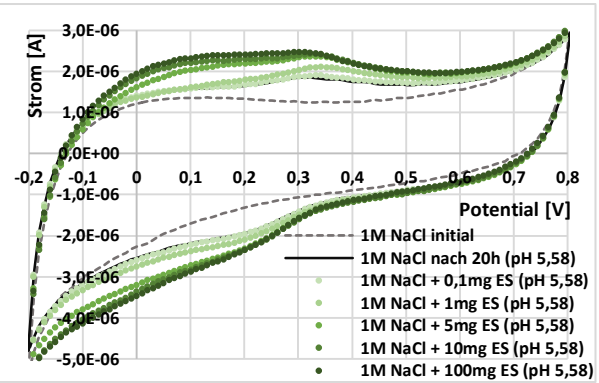


Abbildung 86: Hydrffin CC spez., 1 M NaCl Lösung (pH 5,6), Essigsäure (c = 0,1 – 100 mg)

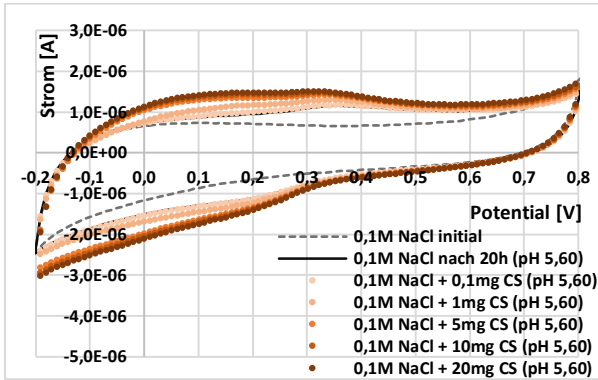


Abbildung 87: Hydrffin CC spez., 0,1 M NaCl Lösung (pH 5,6), Capronsäure (c = 0,1 – 20 mg)

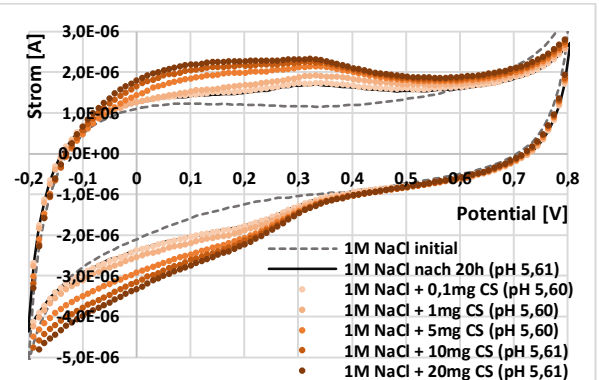


Abbildung 88: Hydrffin CC spezial, 1 M NaCl Lösung (pH ~ 5,6), Capronsäure (c = 0,1 – 20 mg)

Tabelle 12 listet den relativen, integralen Zuwachs der Stromantwort in einem Potentialbereich zwischen 0 und 0,2 V bei Zugabe von Organik zur Basis reine 0,1 M NaCl Lösung nach 20 h auf. Wie bereits in der Beschreibung der Spektren erwähnt, erkennt man anhand der prozentualen Zuwächse, während der Anstieg der Stromantwort im Falle einer Essig- oder Capronsäurezugabe hauptsächlich bis zu einer Konzentration von 5 mg Organik erfolgte und bei höheren Konzentrationen eine quasi Sättigung erreicht wurde, stieg die Stromantwort bei Erhöhung der Ameisensäurekonzentration zu Beginn deutlich langsamer, dafür aber auch noch bei höheren Konzentration weiter an. Offenbar spielte die höhere Elektromobilität der kleineren, nahezu vollständig dissoziierten Ameisensäure unter der Voraussetzung einer nahezu planaren Elektrodenoberfläche mit nur geringem Restanteil aktiver Poren eine untergeordnete Rolle und die Elektrosorption fand nur zu einem Teil aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen und zu einem anderen Teil infolge der mit wachsender Kettenlänge steigenden Affinität/ Bindungsenthalpie der Carbonsäure aufgrund des unpolaren Rests zu den Basalebene der Graphenschichten statt wie bereits in Kapitel 4.2.1. diskutiert wurde.

Tabelle 12: Relativer Zuwachs der integralen Stromantwort in % zur Basis reine 0,1 M NaCl Lösung nach 20h im Potentialbereich 0 - +0,2 V

	1 mg	5 mg	10 mg	20 mg	100 mg
Ameisensäure	4,7 %	14,8 %	23,9 %	32,8 %	40,8 %
Essigsäure	18,7 %	38,3 %	42,0 %	43,3 %	45,3 %
Capronsäure	14,7 %	34,4 %	39,9 %	44,3 %	

In 1 M NaCl Lösung wurden höhere kapazitive Grundströme registriert als in 0,1 M NaCl Lösung, der Zuwachs der Stromantwort bei Zugabe von Organik fiel jedoch relativ betrachtet insbesondere bei geringen Konzentrationen an Organik etwas niedriger aus. Die Reduktion der Stromantwort erfolgte jedoch in deutlich geringerem Maße als es eine Erhöhung der Leitsalzkonzentration um den Faktor 10 bei kompetitiver Elektrosorption zwischen den Chloridanionen und den Carbonsäureanionen erwarten ließe. Auch hier schien die höhere Elektromobilität des Chloridanions im Vergleich zu den Carbonsäureanionen keinen entscheidenden Einfluss auf die Adsorptionsdynamik zu haben und die höhere Affinität der Carbonsäure zu der Kohlenstoffoberfläche wie in den Adsorptionsexperimenten in Kapitel 4.2.1. eine substantielle Rolle zu spielen.

Tabelle 13: Relativer Zuwachs der integralen Stromantwort in % zur Basis reine 1 M NaCl Lösung nach 20 h im Potentialbereich 0 - +0,2 V

	1 mg	5 mg	10 mg	20 mg	100 mg
Ameisensäure	4,7 %	10,6 %	17,6 %	26,8 %	37,2 %
Essigsäure	6,3 %	25,7 %	32,3 %	35,1 %	37,2 %
Capronsäure	7,8 %	24,8 %	34,8 %	41,9 %	

Eine Messreihe in 0,1 M NaCl Lösung bei pH ~ 5,8, unter Zugabe von Essigsäure an einer Epibon A basierten Pulverelektrode, dargestellt in Abbildung 89, dokumentiert ein im Vergleich zu den unter im Wesentlichen übereinstimmenden Bedingungen durchgeführten Experimenten an Hydrffin Pulverelektroden kongruentes Ergebnis. Auch hier stieg die Stromantwort bei Zugabe von Essigsäure im anodischen Ast zwischen -0,1 und +0,4 V sowie im kathodischen Ast zwischen 0,3 und -0,2 V signifikant an. Der Zuwachs der integralen Stromantwort im Potentialbereich zwischen 0 und 0,2 V betrug für eine Essigsäurekonzentration von 1 mg 19,4 %, für 10 mg Essigsäure 38,9 % und bei 100 mg Essigsäure 41,1 %.

Ähnliche Ergebnisse wurden in Experimenten an auf Alcarbon, F300 sowie PK 1-3M basierten Pulverelektroden in schwach saurer 0,1 M NaCl Lösung erhalten, siehe hierzu die Abbildungen AA44, AA45, AA46 im Anhang. Stets wuchs die Stromantwort im anodischen wie auch kathodischen Ast bei Zugabe von Ameisen- oder Essigsäure signifikant an, Hinweis auf den Ablauf einer Elektrosorptionsreaktion.

Im Falle einer Pulverelektrode bestehend aus agglomerierten Graphennanoplättchen (Abbildung 90) wich der Befund etwas von den ansonsten gleichartigen Ergebnissen an allen übrigen Kohlenstoffmustern ab, hier war der Anstieg der Stromantwort insgesamt deutlich geringer. Bei einer Zugabe von 1 mg Essigsäure wuchs die integrale Stromantwort in dem Potentialbereich zwischen 0 und 0,2 V nur um 13,4 %, darüber hinaus blieb die Antwort bei weiterer Essigsäurezugabe unverändert, das bedeutet, bereits bei sehr geringer Essigsäurekonzentration wurde eine Art Sättigung der Graphenoberfläche erreicht. Graphen unterschied sich zwar hinsichtlich seiner mikro-makroporösen Struktur von den anderen Kohlenstoffmustern, die, auch wenn sie als mikro-mesoporös eingestuft wurden, stets einerseits einen großen Anteil an Mikroporen enthielten und andererseits mehrheitlich enge Mesoporen aufwiesen, doch sollte die Porosität aufgrund

des Ölteils der Pulverelektrode keinen entscheidenden Einfluss haben. Der Sauerstoffgehalt der Oberfläche bewegte sich auf mit den übrigen Mustern vergleichbarem Niveau. Eine detaillierte Analyse der funktionellen Gruppen liegt nicht vor, so dass keine zufriedenstellende Erklärung für das vorliegende Ergebnis gegeben werden kann.

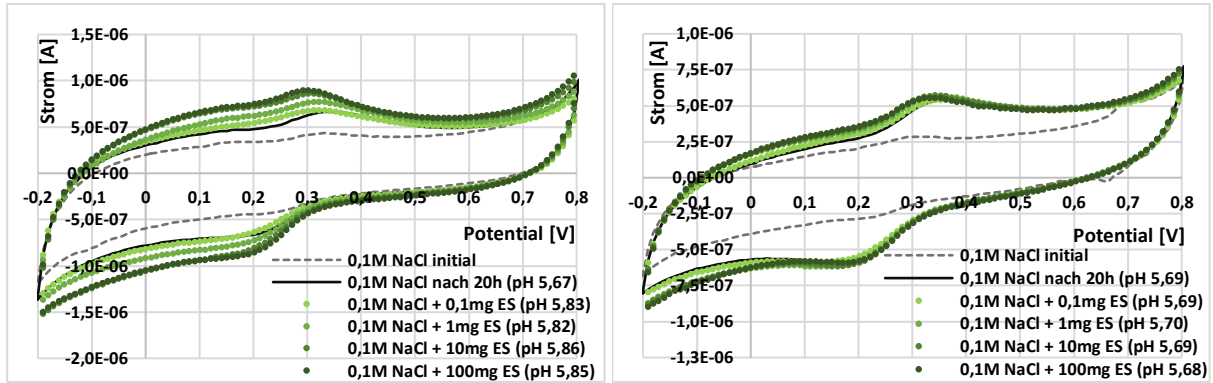


Abbildung 89: Epibon A, 0,1 M NaCl Lösung (pH 5,8), Abbildung 90: Graphen, 0,1 M NaCl Lösung (pH 5,7), Essigsäure ($c = 0,1 - 100$ mg)

4.3.7. Einfluss des Elektrolytanions

In einer Serie weiterer Experimente an Hydrffin CC spezial basierten Pulverelektroden wurde der Einfluss des Elektrolyts auf die Elektrosorptionsreaktion studiert.

In saurer sowie basischer Na_2SO_4 Lösung wurden wie auch schon im Falle der sauren respektive basischen NaCl Lösung keine Veränderungen in den Spektren bei Zugabe einer Carbonsäure beobachtet, die entsprechenden Abbildungen finden sich im Anhang unter AA47 und AA48. Die Begründung aufgrund neutraler Carbonsäuremoleküle in saurer, respektive gleichnamiger, sich abstoßender Ladungen zwischen Kohlenoberfläche und Carbonsäureionen in basischer Lösung bleibt von der Wahl des Elektrolyts unberührt.

Die folgende Betrachtung fokussiert sich daher auf schwach saure Lösungen bei $\text{pH} \sim 5,6$. Auf der linken Seite in den Abbildungen 91, 93 und 95 sind die Spektren aufgenommen in einer 0,1 M Na_2SO_4 Lösung dargestellt, die Abbildungen 92, 94 sowie 96 auf der rechten Seite repräsentieren Messungen in 0,1 M NaH_2PO_4 Lösung.

Das Grunderscheinungsbild der Spektren zeigt sich im Wesentlichen unverändert im Vergleich zu Experimenten in NaCl Lösung, mit einem sich abzeichnenden Stromanstieg faradayschen Ursprungs an den Rändern bei 0,8 respektive -0,2 V sowie einer pseudokapazitiven Stromwelle im Mittelteil der Spektren bei circa 0,3 bis 0,4 V.

Es fallen jedoch zwei quantitative Veränderungen auf, zum einen waren die Grundkapazitäten in reiner Sulfat respektive Dihydrogen-/Hydrogenphosphatlösung nach 20 h höher als in reiner 0,1 M NaCl Lösung, zum anderen reduzierte sich der Zuwachs der Stromantwort bei Zugabe der Organik insbesondere im Falle der $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ Lösung merklich. Vergleichbar mit den Experimenten in 0,1 M NaCl Lösung ist der Befund, dass die Stromantwort in Na_2SO_4 Lösung bei Zugabe von Essig- respektive Capronsäure bereits bei geringeren Carbonsäurekonzentrationen signifikant anstieg, während im Falle des Ameisensäurezusatzes höhere Konzentrationen benötigt wurden, um eine deutliche Änderung der Stromantwort zu evozieren.

4. Ergebnisse – Kohlenstoff-Pulver-Elektroden

Zwei Vergleichsmessungen mit einer Wasserstoffelektrode als Referenz in Essigsäure haltiger Natriumsulfat respektive Natriumdihydrogenphosphatlösung finden sich im Anhang unter AA42 und AA43.

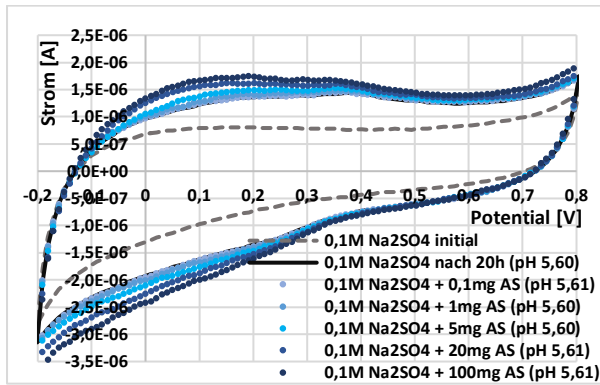


Abbildung 91: Hydraffin CC spez., 0,1 M Na₂SO₄ Lösung (pH 5,6), Ameisensäure (c = 0,1 – 100 mg)

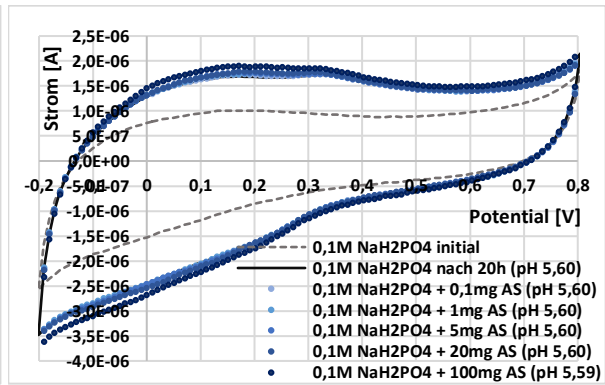


Abbildung 92: Hydraffin CC spez., 0,1 M NaH₂PO₄ Lösung (pH 5,6), Ameisensäure (c = 0,1 – 100 mg)

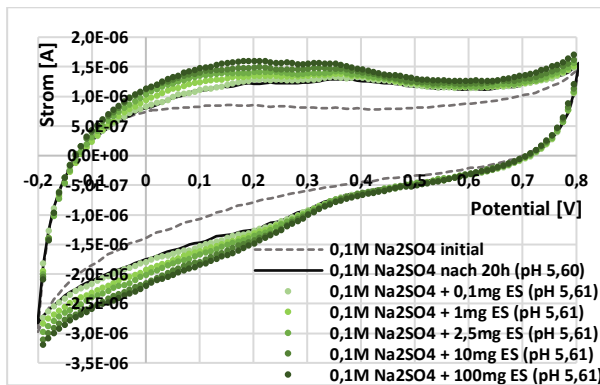


Abbildung 93: Hydraffin CC spez., 0,1 M Na₂SO₄ Lösung (pH 5,6), Essigsäure (c = 0,1 – 100 mg)

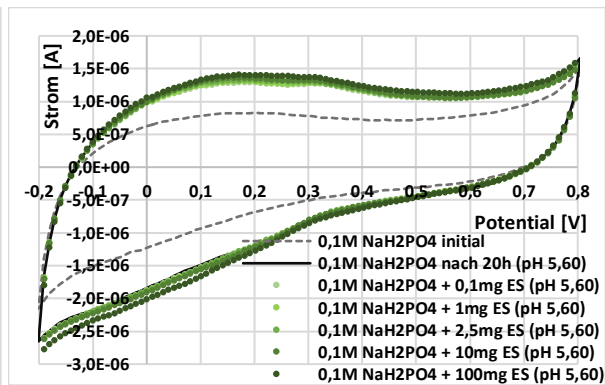


Abbildung 94: Hydraffin CC spez., 0,1 M NaH₂PO₄ Lösung (pH 5,6), Essigsäure (c = 0,1 – 100 mg)

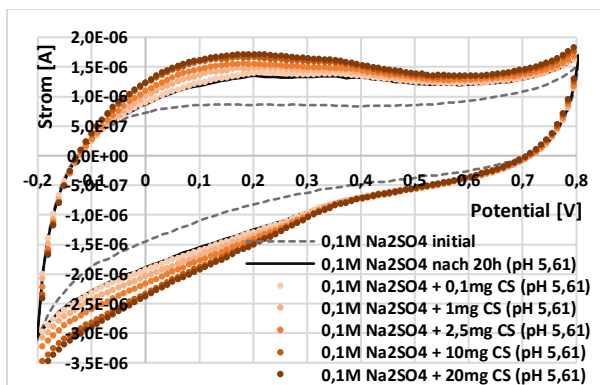


Abbildung 95: Hydraffin CC spez., 0,1 M Na₂SO₄ Lösung (pH 5,6), Capronsäure (c = 0,1 – 100 mg)

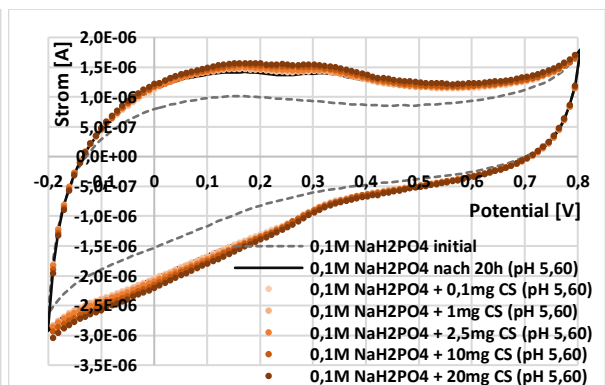


Abbildung 96: Hydraffin CC spezial, 0,1 M NaH₂PO₄ Lösung (pH 5,6), Capronsäure (c = 0,1 – 100 mg)

Tabelle 14 listet noch einmal die bereits bekannten differentiellen Kapazitäten Hydraffin CC spezial basierter Pulverelektroden bei 0,2 V in 0,1 M sowie 1 M NaCl Lösung auf und stellt diese den gemessenen Kapazitäten in 0,1 M Na₂SO₄ beziehungsweise NaH₂PO₄ Lösung gegenüber. Die im Vergleich zu 0,1 M NaCl höhere differentielle Kapazität in 0,1 M Na₂SO₄ ist zurückzuführen auf die höhere Valenz des Elektrolytanions, welche sich theoretisch durch den Faktor $\sqrt{z^2}$ in der Kapazität der diffusen Doppelschicht bemerkbar

macht. Eine spezifische Adsorption kann zumindest im Falle des SO_4^{2-} [227] aufgrund der deutlich höheren Hydratationsenergie [228] ausgeschlossen werden. Das monovalente Dihydrogenphosphat könnte jedoch aufgrund seiner Größe und seiner niedrigeren auf ähnlichem Niveau wie bei Chlorid liegenden Hydratationsenergie durchaus spezifisch an der Kohlenstoffelektrode adsorbiert worden sein.

Tabelle 14: Durchschnittliche differentielle Kapazitäten in μF bei 0,2 V pro cm^2 Elektrodenfläche: Variation des Elektrolyts, Aktivkohle Hydriffin CC spezial

	0,1 M NaCl	1M NaCl	0,1 M Na_2SO_4	0,1 M NaH_2PO_4
\varnothing Kapazität [$\mu\text{F}/\text{cm}^3$]	60,8	85,5	70,0	80,3

Die genaue Analyse der Änderung der relativen, integralen Stromantwort in einem Potentialbereich zwischen 0 und 0,2 V in den Tabellen 15 und 16 bestätigt die aus der Ansicht der Spektren abgeleiteten Aussagen.

Der Anstieg der integralen Stromantwort bei Zugabe von Organik war in 0,1 M Na_2SO_4 Lösung bei allen untersuchten Carbonsäuren sowie Konzentrationen geringer als in 0,1 M NaCl Lösung. Das Sulfatanion war aufgrund seiner höheren Ladung ein kompetitiverer Konkurrent bei der Elektrosorption als das monovalente Chloridion. Sterische Effekte können wie auch bei (Di-)Hydrogenphosphat aufgrund der quasi planaren Elektrodenoberfläche durch weitgehende Blockade der Poren durch das Öl ausgeschlossen werden. Der im Falle einer Essigsäure respektive Capronsäurezugabe verhältnismäßig größere Anstieg der Stromantwort bei niedrigen Konzentrationen im Vergleich zu Ameisensäure, bei der die Stromantwort kontinuierlicher mit Erhöhung der Konzentration zunahm, bestätigte die Ergebnisse aus der Messreihe in 0,1 M NaCl, untermauert den postulierten Einfluss des unpolaren Rests bei der Adsorption und negiert den Einfluss der Mobilität der Ionen.

In 0,1 M NaH_2PO_4 Lösung fiel der Zuwachs der Stromantwort bei Zugabe einer Carbonsäure deutlich geringer aus als in Na_2SO_4 oder NaCl Lösung. Die Stromantwort erreichte weder mit Essig- noch Capronsäure eine quasi Sättigung bei moderaten Konzentrationen, sondern stieg bei Erhöhung der Konzentration absolut betrachtet zwar nur geringfügig relativ zu niedrigen Konzentrationen jedoch nachweisbar an. Das Duo $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ erwies sich als stärkster Kompetitor der Carbonsäure Elektrosorption.

Eine Konkurrenz mit dem bei $\text{pH} \sim 5,6$ im Unterschuss vorliegenden divalenten HPO_4^{2-} wird jedoch rekurrierend auf die Ergebnisse in Na_2SO_4 Lösung nicht als alleinige Ursache der signifikant reduzierten Carbonsäureelektrosorption gelten können.

Ob eine starke spezifische Adsorption des Dihydrogenphosphats die Elektrosorption der Carbonsäuren blockiert, kann nicht zweifelsfrei geklärt werden. Ein Vergleich der Hydratationsenergien zeigt, dass sich die Werte für Chlorid, Dihydrogencarbonat, Formiat und Acetat auf ähnlichem Niveau bewegen, eine deutlich erhöhte Neigung zur spezifischen Adsorption, wie sie zum Beispiel bei Iodid gefunden wird, ist für Dihydrogenphosphat daher nicht unbedingt zu erwarten.

Die im Vergleich zu 0,1 M NaCl und Na_2SO_4 Lösung höhere differentielle Kapazität deutet

[227] Müller [1994]

[228] Cannon [1994], Coe [194], George [1970], Li [1999], Marcus [1991], Margreitter [2017], Rosseinsky [1965]

jedoch, unterstellt man vergleichbare Elektrosorptionswertigkeiten der relevanten mono- sowie divalenten Elektrolytanionen, auf eine Akkumulation der (Di-)Hydrogenphosphationen in der Doppelschicht hin.

Ge und Jiang^[229] verweisen in diesem Zusammenhang auf eine starke physikalische Adsorption der Dihydrogen-/Hydrogenphosphationen, was möglicherweise zu einer Abschirmung der Elektrodenoberfläche führen könnte.

Dem stehen allerdings die Ergebnisse der Adsorptionsisothermen entgegen, in denen sich Dihydrogen-/Hydrogenphosphat als schwächster Kompetitor einer Carbonsäureadsorption zeigte. Der Befund Dihydrogen-/Hydrogenphosphat verhindert eine signifikante Elektrosorption der Carbonsäuren an Pulverelektroden ist evident, eine zweifelsfreie Erklärung des Phänomens kann an dieser Stelle nicht gegeben werden.

Tabelle 15: Relativer Zuwachs der integralen Stromantwort bei Zugabe einer Carbonsäure in % zur Basis reine 0,1 M Na₂SO₄ Lösung nach 20 h im Potentialbereich 0 - +0,2 V

	1 mg	5 mg	10 mg	20 mg	100 mg
Ameisensäure	3,7 %	9,3 %	14,6 %	19,2 %	27,7 %
Essigsäure	11,3 %	21,7 %	23,8 %	24,9 %	29,0 %
Capronsäure	10,8 %	22,2 %	25,7 %	28,5 %	

Tabelle 16: Relativer Zuwachs der integralen Stromantwort bei Zugabe einer Carbonsäure in % zur Basis reine 0,1 M NaH₂PO₄ Lösung nach 20 h im Potentialbereich 0 - +0,2 V

	1 mg	5 mg	10 mg	20 mg	100 mg
Ameisensäure	1,4 %	2,2 %	2,4 %	3,4 %	9,8 %
Essigsäure	1,5 %	3,0 %	3,9 %	4,4 %	8,5 %
Capronsäure	2,7 %	4,9 %	6,1 %	8,6 %	

4.3.8. Elektroden auf Basis thermisch modifizierter Aktivkohle

Zum Abschluss dieses Kapitels sollen die Ergebnisse der Messreihen an auf thermisch modifizierter Hydriffin Kohle basierten Pulverelektroden vorgestellt werden. Wie auch schon bei den übrigen nicht modifizierten Kohlen zeigten sich im sauren sowie basischen pH-Bereich keine merklichen Veränderungen in den Spektren (siehe hierzu die Graphiken AA49 und AA50 im Anhang).

Die Abbildungen 97 und 98 präsentieren zwei Experimente unter Zugabe von Ameisensäure respektive Capronsäure. Die Darstellungen der Spektren zweier Messreihen mit Essigsäure an Hydriffin mod sowie Epibon mod basierten Pulverelektroden finden sich im Anhang unter AA51 und AA52.

Neben der bereits diskutierten erheblichen Reduktion der differentiellen Kapazität bei 0,2 V sowie der dominanten Stromwelle zwischen 0,3 und 0,4 V im anodischen beziehungsweise 0,3 und 0,2 V im kathodischen Ast aufgrund von Re-Oxidation aktiver Zentren an den Rändern der Graphenschichten, fällt eine signifikante Abnahme der Höhe des Zuwachses der Stromantwort bei Zugabe von Organik in Form von Ameisen- oder Capronsäure im Vergleich zu Hydriffin CC spezial Pulverelektroden auf. Neben der relativ betrachtet verringerten Zunahme der Stromantwort erscheint zudem eine quasi Sättigung der Elektrodenoberfläche bereits früher, das heißt bei niedrigeren Konzentrationen an Organik erreicht.

[229] Ge [2018], Jiang [2019]

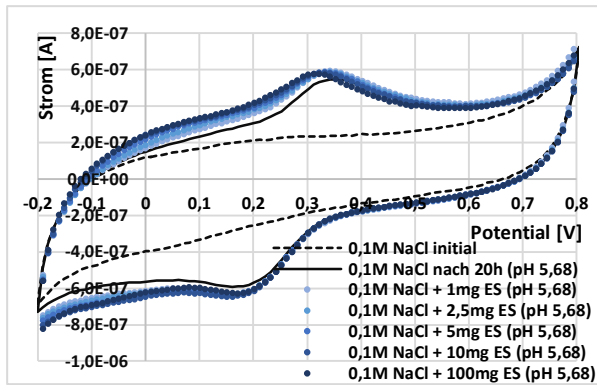


Abbildung 97: Hydraffin mod, 0,1 M NaCl Lösung (pH 5,7), Ameisensäure (c = 0,1 – 100 mg)

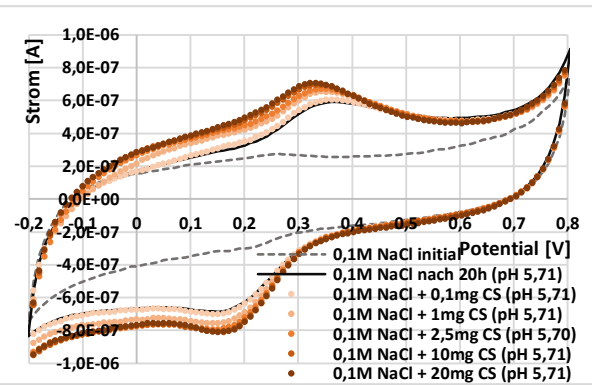


Abbildung 98: Hydraffin mod, 0,1 M NaCl Lösung (pH 5,7), Capronsäure (c = 0,1 – 100 mg)

Eine genaue Analyse des Zuwachses der integralen Stromantwort in dem Potentialbereich von 0 bis 0,2 V (Tabelle 17) zeigt deutlich, während die relative Zunahme der Stromantwort bei niedrigen Konzentrationen an Organik vergleichbar mit Ergebnissen der Messreihen an Hydraffin CC spezial basierten Pulverelektroden war, fiel der Zuwachs bei Erhöhung der Konzentration auf 10 mg erheblich geringer aus. Eine quasi Sättigung bei Essig- respektive Capronsäure wurde bereits bei 2,5 mg im Falle der Ameisensäurezugabe bei 10 mg erreicht. Zusätzlich erscheint wie schon in den meisten Fällen bei Hydraffin CC spezial basierten Elektroden die Elektrosorption der Carbonsäure mit dem längsten, unpolaren Rest bevorzugt.

Die Reduktion des Sauerstoffanteils der Kohlenstoffoberfläche und daraus resultierend eine verminderte Benetzbarkeit/Verringerung der aktiven Elektrodenfläche wirkte sich nicht nur negativ auf die Kapazität der Pulverelektrode aus, sondern vermindert zudem die Elektrosorption insbesondere kurzketziger Carbonsäuren.

Ein hoher Sauerstoffanteil der Kohlenstoffoberfläche erscheint daher entgegen den Findungen bei stromloser Adsorption, wie in Kapitel 4.2.1. gezeigt, einer effektiven Elektrosorption kleiner, geladener, organischer Moleküle zuträglich. Bei einer Funktionalisierung der Elektrodenoberfläche zu bedenken gilt jedoch der negative Einfluss saurer Gruppen des Carboxyl-Typs auf die Adsorption, so dass eher monooxygenierte Gruppen des Phenyl- respektive Carbonyl-Typs mit geringem Einfluss auf die pH abhängige Oberflächenladung zur Steigerung der Polarität der Elektroden als geeignet zu betrachten sind.

Tabelle 17: Hydraffin mod, relativer Zuwachs der integralen Stromantwort in % zur Basis reine 0,1 M NaCl Lösung nach 20 h im Potentialbereich 0 - +0,2 V

	1 mg	2,5 mg	5 mg	10 mg
Ameisensäure	10,2 %	13,7 %	17,0 %	19,4 %
Essigsäure	15,7 %	19,5 %	19,3 %	17,7 %
Capronsäure	16,7 %	23,9 %	26,4 %	26,5 %

4.4. Kapazitive Deionisation (CDI)

4.4.1. Purechem Ecomite Elektroden

4.4.1.1. Bestimmung des optimalen Potentialfensters

Im Falle ungeteilter Zellen ohne Verwendung einer Referenzelektrode orientieren sich viele Literaturstellen an dem Stabilitätsbereich des zumeist wässrigen Lösungsmittels, woraus üblicherweise Klemmenspannungen von 1,2 V im Ladehalbzyklus und 0 V im Entladehalbzyklus resultieren.^[230]

Im Rahmen der eigenen Experimente zur kapazitiven Deionisation konnte aufgrund des Einsatzes einer geteilten Zelle sowie der Verwendung einer Wasserstoff-Referenzelektrode der optimale Potentialbereich hinsichtlich der durchschnittlich pro Zyklus adsorbierten respektive desorbierten absoluten Menge an Carbonsäure sowie der Effizienz in Abhängigkeit von der im Verlauf des Prozesses geflossenen Ladung exakter definiert werden.

Abbildung 99 zeigt eine Auswahl an Experimenten mit zwischen 0,6 und 1,2 V gegen die Mini Hydroflex Wasserstoff Referenzelektrode variierenden anodischen Potentialen. Die Säulen symbolisieren die am Ende eines jeden Halbzyklus in Lösung gefundene Konzentration an Essigsäure, die Punkte mit interpolierten Linien kennzeichnen den pH-Verlauf während der Untersuchungen.

In allen Experimenten wurde die in Lösung befindliche Menge an Essigsäure während der 15 minütigen anodischen Halbzyklen (Z1.1, Z2.1, Z3.1, Z4.1) durch positive Polarisation der Elektrodenmatrix deutlich reduziert, wohingegen ihre Konzentration im Laufe der 15 minütigen kathodischen Halbzyklen (Z1.2, Z2.2, Z3.2, Z4.2) wieder anstieg. Im Einklang mit Findungen an Kohlenstoff-Pulver-Elektroden erfolgte die Desorption bereits durch einfache Rücknahme der positiven Aufladung aufgrund der repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Acetationen und negativ geladenen funktionellen Sauerstoffgruppen auf der Elektrodenoberfläche.

Eine vollkommen symmetrische Adsorptions-/Desorptionsleistung konnte in keinem der dargestellten Experimente erzielt werden, insbesondere bei einem anodischen Potential von 1,2 V wurde eine höhere Adsorptions- als Desorptionsleistung registriert.

Hierbei wurde die Elektrosorption assistiert durch einen im Laufe der Zyklen signifikant abnehmenden pH-Wert der Lösung, der wie aus Kapitel 4.2. bekannt günstig für hohe Adsorptionskapazitäten ist, wobei es bei der Adsorption zwischen pH getriebener Adsorption der molekularen und Potential gesteuerter Elektrosorption der ionischen Form zu unterscheiden gilt.

Auch bei niedrigeren anodischen Potentialen ließ sich eine pH-Verschiebung im Laufe der Zyklen um circa 1 Einheit hin zu saureren Werten feststellen.

Durch geeignete Wahl des Arbeitsfensters konnten jedoch bei stabilen pH-Werten nahezu symmetrische Elektrosorptions-/Desorptionsleistungen erzielt werden wie anhand noch folgender Abbildungen gezeigt werden wird.

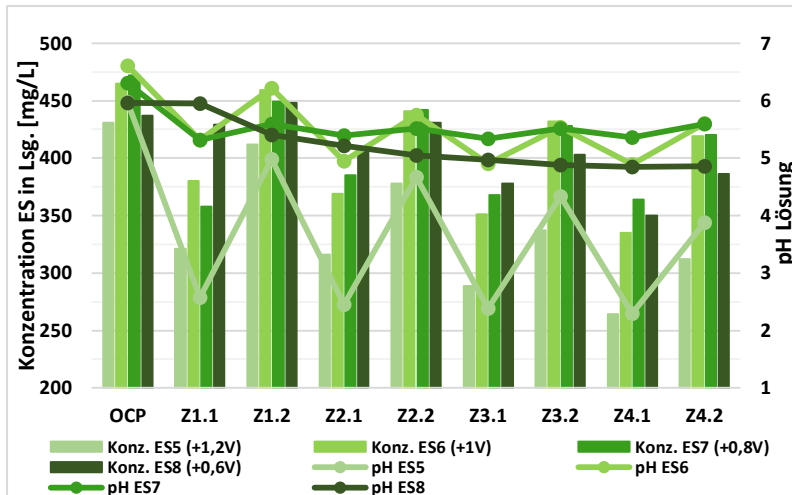


Abbildung 99: Essigsäureadsorption/Desorption an Purechem Ecomite aus 0,1 M NaCl Lösung bei variierenden Potentialen

Die pH-Änderungen der Lösung bei alternierender anodischer und kathodischer Polarisation der Arbeitselektrode über 15 min hing wie erwähnt stark von dem gewählten anodischen Potential ab. Eine starke pH-Änderung kann dabei mit dem Ablauf einer faradayschen Reaktion assoziiert werden, moderate Fluktuationen sind hingegen bei kapazitiven Prozessen zu erwarten.^[231]

Die in 0,1 M NaCl Lösung möglichen Elektrodenreaktionen lauten bei anodischer Polarisation:^[232]

- Chloridreduktion: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$, $E^0 = 1,36 \text{ V}$
- Wasserelektrolyse: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$, $E^0 = 1,23 \text{ V}$
- Kohlenstoffoxidation ab $\sim 0,7 \text{ V}$:
 - $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C-OH} + \text{H}^+ + 1\text{e}^-$
 - $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C=O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
 - $\text{C} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

Sowohl die Wasserelektrolyse als auch die Kohlenstoffoxidation generieren Protonen, der pH-Wert der Lösung sinkt.

Bei kathodischer Polarisation

- Wasserstoffentwicklung: $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^-$
- Sauerstoffreduktion:
 - Peroxid-Weg in saurer Lösung: $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$, $E^0 = 0,69 \text{ V}$
 - Peroxid-Weg in alkalischer Lösung: $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$, $E^0 = -0,065 \text{ V}$
 - Anschließend entweder Reduktion: $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{OH}^-$, $E^0 = 0,867 \text{ V}$
 - oder Disproportionierung: $2\text{HO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$
 - Direkte 4-Elektronen Reduktion in saurer Lösung
 - $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, $E^0 = 1,229 \text{ V}$
 - Direkte 4-Elektronen Reduktion in alkalischer Lösung
 - $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$, $E^0 = 0,401 \text{ V}$

Die Reduktion des gelösten Sauerstoffs verbraucht Protonen respektive generiert OH^- Ionen, der pH-Wert der Lösung steigt.

[231] Dykstra [2017]

[232] Cohen [2013], He [2016], Kangasniemi [2004], Kinoshita [1988], Shapira [2016], Tang [2017]

Bei anodischer Polarisation auf 1,2 V gegen die verwendete Wasserstoff Referenzelektrode waren in schwach saurer Lösung thermodynamisch nur die Wasserelektrolyse sowie die Oxidation der Kohlenstoffelektrode möglich.

XPS Analysen zeigten eine signifikante Erhöhung des Sauerstoffanteils auf der mit 1,2 V polarisierten Elektrodenoberfläche, es wurde jedoch visuell sowie in rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen keine merkliche Degradation der Kohlenstoffelektrode festgestellt, so dass die pH-Änderungen mutmaßlich im Wesentlichen auf die anodische Wasserelektrolyse sowie die kathodische Sauerstoffreduktion über den Peroxid-Weg zurückzuführen waren.

Bei einem Potential der Wasserstoff Referenzelektrode von circa +140mV gegen SHE war eine Wasserelektrolyse in schwach saurer Lösung bei Potentialen > 1 V thermodynamisch möglich. Eine gute Übereinstimmung liefert ein Vergleich mit den Untersuchungen an Kohlenstoff-Pulver-Elektroden, an denen ab circa 0,7 V gegen Ag/AgCl respektive 1,05 V gegen RHE eine Zunahme faradayscher Ströme registriert werden konnte.

Bei 0,8 V kam die Wasserelektrolyse im schwach sauren pH-Bereich auch unter Berücksichtigung möglicher Unterschiede zwischen dem pH-Wert innerhalb der Poren und der umgebenden Lösung^[233] mit großer Wahrscheinlichkeit zum Erliegen, der pH-Wert der Lösung veränderte sich im Laufe der Zyklen nur noch geringfügig, da aufgrund des Versiegens der Hauptquelle molekularen Sauerstoffs auch die kathodische Sauerstoffreduktion mit deutlich reduzierten Raten ablief.

Die anodische Kohlenstoffoxidation als Strom verbrauchende sowie Protonen generierende unerwünschte Nebenreaktion blieb weiterhin möglich, zahlreiche Literaturstellen berichten von anodischer Kohlenstoffoxidation in einem Bereich um 0,8 bis 0,9 V vs SHE.^[234] Hinweise auf den Ablauf einer solchen Oxidationsreaktion liefern XPS Analysen, in denen ein erhöhter Sauerstoffanteil der Oberfläche bei mit 0,8 V vs RHE belasteten Elektroden identifiziert wurde, wobei im Falle der Purechem Ecomite Elektrode nicht differenziert werden konnte zwischen direkter anodischer und chemischer Oxidation mittels des kathodisch erzeugten Wasserstoffperoxids.

Eine direkte elektrochemische, kathodische Reduktion des Kohlenstoffs fand entweder nicht statt oder wurde durch chemische Oxidation sowie elektrochemische Oxidation überkompensiert.^[235]

Die detaillierte Analyse der durchschnittlichen, absoluten Menge an pro Zyklus adsorbierter respektive desorbierter Essigsäure, der während der anodischen und kathodischen Polarisation geflossenen Ladung sowie der daraus berechneten Ladungseffizienz wird in den Tabellen 18 und 19 gezeigt.

Bei anodischer wie auch kathodischer Polarisation nahm der geflossene Strom/die Ladung mit der Höhe des angelegten Potentials zu, wobei eine Kopplung zwischen dem kathodischen Ladungsfluss und dem anodischen Potential beobachtet werden konnte.

Bei anodischer Polarisation auf 1,2 V vs RHE floß im Adsorptionshalbzyklus deutlich mehr Strom/Ladung als im Desorptionshalbzyklus, ursächlich verantwortlich hierfür zeigte sich die Wasserelektrolyse.

[233] Ania [2007], Hemmatifar [2017]

[234] Bayram [2011, 2012], Han [2007], Kinoshita [1973], Żóltowski [1976]

[235] Bayram [2010, 2011], Berenguer [2009], Yoon [2011]

Im Falle anodischer Potentiale ≤ 1 V kehrte sich dieses Verhältnis um, es floß generell im Desorptionszyklus mehr Strom/Ladung als im Adsorptionszyklus, möglicherweise ein Hinweis auf höhere faradaysche Ströme während des kathodischen Halbzyklus. Zur Veranschaulichung findet sich eine graphische Darstellung repräsentativer Strom-Zeit respektive Ladung-Zeit Kurven im Anhang unter AA53.

Es zeigte sich eine gute Übereinstimmung mit Experimenten an Kohlenstoff-Pulver-Elektroden, die bei -0,2 V gegen Ag/AgCl einen signifikanten Anteil faradayscher Ströme erkennen ließen, wohingegen bei Potentialen $< 0,65$ V, respektive < 1 V gegen RHE im anodischen Teilast kein nennenswerter Beitrag faradayscher Ströme identifiziert werden konnte. Es darf hierbei jedoch nicht außer Acht gelassen werden, dass sich eine direkte anodische Oxidation reaktiver Zentren der Kohlenoberfläche nicht mit einer faradayschen $i \sim 1/\sqrt{v}$, sondern einer $i \sim v$ Charakteristik zu erkennen gäbe.

Die durchschnittliche, absolute Adsorptionsleistung pro Halbzyklus sank bei Reduktion des anodischen Potentials von 1,2 V auf 0,8 V leicht ab, bei Rücknahme des Potentials auf 0,6 V konnte hingegen ein deutlicher Einbruch der Adsorptionsleistung registriert werden. Eingedenk der starken pH-Verschiebung in den sauren Bereich im Laufe der anodischen Polarisierung auf 1,2 V kann hier von einer kombinierten Adsorption/Elektrosorption ausgegangen werden, wohingegen bei 0,8 V überwiegend eine Elektrosorptionsreaktion des im schwach sauren pH-Bereich negativen Acetats beobachtet wurde. Umgekehrt blieb die Desorptionsleistung über den betrachteten Potentialbereich von -0,2 bis +0,1 V annähernd stabil, das heißt Potential unabhängig.

In den Untersuchungen an Kohlenstoff-Pulver-Elektroden konnte bei Zugabe einer Carbonsäure eine Zunahme der Ströme im anodischen Ast in einem Potentialbereich zwischen -0,1 bis +0,4 V gegen Ag/AgCl respektive +0,25 bis +0,75 V gegen RHE beobachtet werden, die mit der Elektrosorption von Organik assoziiert wurde. Bei höheren Potentialen konnte hingegen kein merklicher Anstieg der Strom-Spannungskurve im Vergleich zu Spektren in reiner NaCl Lösung registriert werden. Im kathodischen Ast wurde ein Stromanstieg bei Potentialen $< +0,3$ V gegen Ag/AgCl beziehungsweise $< +0,65$ V gegen RHE identifiziert.

Ein Vergleich zwischen den Ergebnissen der zykelvoltammetrischen Untersuchungen an Kohlenstoff-Pulver-Elektroden und der Potential abhängigen Adsorptions-/Desorptionsleistung im Rahmen der Experimente zur kapazitiven Deionisation lässt somit eine gute Übereinstimmung bei der Bestimmung des für eine Elektrosorptionsreaktion von Carbonsäuren an Kohlenstoff basierten Elektroden geeigneten Potentialfensters erkennen.

Die Ladungseffizienz bezogen auf die durchschnittlich während eines Halbzyklus adsorbierte respektive desorbierte Stoffmenge Essigsäure in Relation zu der geflossenen Gesamtladung nahm mit größeren anodischen wie auch kathodischen Potentialen infolge des wachsenden Anteils faradayscher Nebenreaktionen deutlich ab. Bouhadana identifizierte bei einer Zellenspannung von 1,1 V bereits einen 50 %igen Anteil faradayscher Ströme.^[236] Jedoch wurden in den eigenen Experimenten aufgrund der starken Konkurrenz mit dem im Überschuss vorliegenden Elektrolyt auch bei niedrigeren Potentialen ohne signifikanten Anteil faradayscher Nebenreaktionen geringe Effizienzen im einstelligen Prozentbereich erzielt.

Angesichts der verglichen mit 0,6 V deutlich höheren absoluten Adsorptionsleistung bei nur leicht schlechterer Effizienz wurde der optimale Arbeitsbereich der Purechem Ecomite Elektrode im Einklang mit Findungen an Kohlenstoff-Pulver-Elektroden auf 0,1 bis 0,8 V festgelegt.

Bereits Bouhadana erkannte einen Potentialbereich zwischen 0 und 0,8 V, als optimalen Kompromiss zwischen hoher Adsorptionsleistung und Ladungseffizienz.^[237]

Tabelle 18: Durchschnittliche Essigsäureadsorption pro Zyklus, pro Zyklus geflossene Ladung, Ladung pro Milligramm adsorbierte Essigsäure sowie Ladungseffizienz

Potential [V]	Ø Ads./Zyklus [mg]	Ø Ladung/Zyklus [C]	Ladung [mg/C]	Effizienz Λ [%]
1,2	4,60	235,99	0,0195	3,13
1,0	4,24	138,86	0,0306	4,91
0,8	3,64	84,12	0,0434	6,97
0,6	1,93	38,48	0,0500	8,04

Tabelle 19: Durchschnittliche Essigsäuredesorption pro Zyklus, pro Zyklus geflossene Ladung, Ladung pro Milligramm desorbierte Essigsäure sowie Ladungseffizienz

Potential [V]	Ø Des./Zyklus [mg]	Ø Ladung/Zyklus [C]	Ladung [mg/C]	Effizienz Λ [%]
-0,2	3,86	-174,90	-0,0227	3,65
-0,1	3,64	-145,76	-0,0250	4,02
0	3,15	-112,52	-0,0280	4,50
+0,1	3,47	-98,10	-0,0354	5,69

4.4.1.2. pH-Abhängigkeit der Elektrosorption

Abbildung 100 vergleicht die Essigsäureadsorption/-desorption an Purechem Ecomite Elektroden aus schwach saurer Lösung, in der Essigsäure hauptsächlich als geladenes Acetation existiert mit saurer 0,1 M NaCl Lösung, in der die molekulare Form dominiert. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.2. konnte in saurer Lösung die Essigsäurekonzentration absolut betrachtet deutlich stärker reduziert respektive höhere Beladungen des Adsorbers erreicht werden als in schwach saurer Lösung.

Allerdings, während bei Vorlage einer schwach sauren Lösung nahezu konstante Adsorptions-/Desorptionsleistungen durch alternierende 15 minütige anodische respektive kathodische Polarisation auf +0,8 sowie +0,1 V erzielt wurden, war dies in saurer Lösung nicht der Fall. Zwar konnte die Essigsäurekonzentration in Lösung im Verlauf der Elektrosorptionszyklen reduziert werden, eine nennenswerte Desorption war jedoch nicht zu beobachten.

Die positive Aufladung der Elektrodenmatrix wirkte sich offenbar förderlich auf die Adsorption der ungeladenen jedoch polaren Essigsäure aus. Eine Rücknahme der Aufladung vermochte die zusätzlich adsorbierten Essigsäuremoleküle nicht effektiv zu desorbieren, eventuell könnte eine negative Aufladung der Elektrodenmatrix die Desorption forcieren, allerdings wäre dabei mutmaßlich ein Arbeiten unter anaeroben Bedingungen notwendig, um einer erhöhten Sauerstoffreduktionsrate entgegenzuwirken und einen stabilen pH-Wert der Lösung zu gewährleisten.

Wie bereits in Kapitel 4.2.1. angemerkt beeinflusst auch die pH abhängige Lage des Ladungsnulldpunkts (pH_{PZC}) der Aktivkohleoberfläche die Adsorption.

Liegt der pH-Wert der Lösung deutlich unterhalb des pH_{PZC} der Kohle und des pK_s der Carbonsäure findet bevorzugt stromlose Adsorption der neutralen Moleküle statt, eine Polarisation der Elektrode hat nur einen geringen Einfluss auf die Adsorptionsleistung.

Bei pH-Werten oberhalb des pH_{PZC} aber unterhalb des pK_s der Carbonsäure kann die anodische Aufladung der Elektrodenmatrix die Adsorption durch Kompensation der negativen Oberflächenladung wirkungsvoller fördern.

Zusammenfassend lässt sich jedoch konstatieren, effektive, Potential gesteuerte Elektrosorptions-/Desorptionszyklen

lassen sich nur mit geladenen Acetationen realisieren, bei ungeladenen Essigsäuremolekülen wirkt das Potential zwar unterstützend bei der Adsorption nicht aber ausreichend steuernd bei der Desorption.^[238]

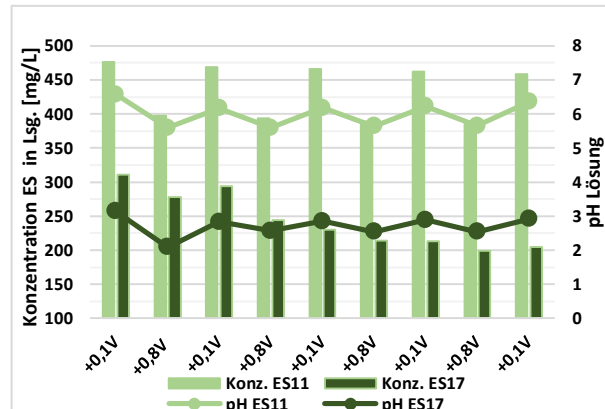


Abbildung 100: Essigsäureadsorption/-desorption an Purechem Ecomite aus schwach saurer und saurer Lösung

Abbildung 100: Essigsäureadsorption/-desorption an Purechem Ecomite aus schwach saurer und saurer Lösung.^[238]

4.4.1.3. Zyklendauer

Neben der Wahl eines geeigneten Potentialfenster sollte der Einfluss der Zyklendauer auf die absolute Elektrosorptions-/Desorptionsleistung beziehungsweise die Effizienz des Prozesses untersucht werden. Hierzu wurden bei einer Halbzyklendauer von 30 min nach 5, 15 respektive 30 min Proben entnommen. Die Ergebnisse eines dieser Experimente sind in Abbildung 101 graphisch dargestellt.

Erkennbar reduzierte sich die Essigsäure-/Acetatkonzentration in Lösung bei anodischer Polarisation in Abhängigkeit von dem Zeitpunkt der Probennahme. Die Relation war zwar nicht linear, das heißt die Elektrosorptionsrate sank im Laufe der 30 min, dennoch konnte im Vergleich zu den Ergebnissen nach 5 min nach 15 min durchschnittlich mehr als die doppelte, nach 30 min mehr als die dreifache Menge Acetat elektrosorbiert werden. Die Desorptionsleistung profitierte hingegen in deutlich geringerem Ausmaß von einer längeren Zyklendauer, was zu der Schlussfolgerung führt, die Desorptionsreaktion verlief mit einer rascheren Kinetik als die Elektrosorption.^[239]

Möglicherweise lag die Ursache in der kompetitiven Elektrosorption zwischen Acetat und Chloridionen. Die kleineren Chloridionen besitzen die höhere Beweglichkeit im elektrischen Feld und wurden mutmaßlich bevorzugt zu einem frühen Zeitpunkt elektrosorbiert. Die größeren Acetationen wanderten mit einer geringeren Geschwindigkeit entlang des Porennetzwerks zu den bevorzugten Adsorptionsplätzen in den Mikroporen. Dort erfolgte ein Austausch der Chloridionen gegen die ankommenden Acetationen aufgrund einer höheren Affinität/Bindungsenthalpie des Acetats zu der Kohlenstoffoberfläche der Elektrode.^[240]

Ein interessantes Detail stellen dabei die pH-Änderungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Zyklen dar. Im Verlauf der kathodischen Halbzyklen konnte nach 5 sowie

[238] Niu [2002]

[239] Dykstra [2016], Kim [2013], Lee [2010], Porada [2012], Zhao [2010]

[240] Chen [2015], Hassanvand [2018], Seo [2010], Zhao [2012]

15 min ein sinkender pH-Wert registriert werden, während er bei anodischer Polarisation, lässt man den ersten Halbzyklus unberücksichtigt, stieg.

Aus den Erläuterungen zu Abbildung 99 ist bekannt, dass der pH-Wert bei anodischer Polarisation aufgrund Protonen generierender Kohlenstoffoxidation eigentlich abnehmen müsste, während durch Protonen verbrauchende kathodische Sauerstoffreduktion der pH-Wert der Lösung steigen sollte. Offenbar reduzierte sich die Rate faradayscher Nebenreaktionen mit fortschreitender Nutzungsdauer der Elektroden insbesondere nach Umstellung der Regenerationsprozedur.

Abbildung AA54 im Anhang stellt zu diesem Zweck zwei der Durchführung nach identische Experimente vor und nach Umstellung der Regenerationsprozedur einander gegenüber. Darin lassen sich signifikante Unterschiede hinsichtlich der zyklischen pH-Veränderungen sowie der absoluten Adsorptions-/Desorptionsleistung erkennen. Vor Umstellung der Regenerationsprozedur konnten weitaus höhere Adsorptions-/Desorptionsleistungen erzielt sowie merkliche pH-Wert Änderungen um mehr als eine Einheit im Verlauf der anodischen respektive kathodischen Halbzyklen beobachtet werden. Die innerhalb der fünf anodischen Halbzyklen geflossene Ladungsmenge lag um das 2,64-fache, die Adsorptionsleistung jedoch nur um den Faktor 2,07 über den Werten nach Umstellung der Regenerationsprozedur. Die Differenz kann als Hinweis auf höhere Raten faradayscher Nebenreaktionen, explizit der Kohlenstoffoxidation, vor Umstellung der Regenerationsprozedur an „frischen“ Elektroden interpretiert werden, die sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen und Überlegungen aus Kapitel 4.3. mit fortschreitender Umsetzung der reaktiven Zentren der Graphenschichten verlangsamt und nach einer hinreichend Zahl an Zyklen weitgehend zum Erliegen kam.

Verantwortlich für die gegenläufige pH-Entwicklung nach Umstellung der Regenerationsprozedur war die eigentliche Elektrosorptions-/Desorptionsreaktion. Bei anodischer Polarisation wurde Acetat sowie Chlorid elektrosorbiert, H^+ und Na^+ verblieben in Lösung und wanderten durch die Kationenaustauschermembran auf die Seite der Gegenelektrode, um für einen Ladungsausgleich zu sorgen. Durch die Abwanderung der Protonen reduzierte sich deren Konzentration im Arbeitselektrodenraum, der pH-Wert stieg. Unter kathodischer Polarisation erfolgte die Desorption der Acetat- und Chloridionen, folglich wanderten H^+ und Na^+ Ionen von der Gegenelektroden Seite durch die Membran in den Arbeitselektrodenraum, der pH sank. Nach 30 min kehrten sich die Verhältnisse um, der pH-Wert stieg in Übereinstimmung mit Experimenten an „frischen“ Elektroden bei kathodischer Polarisation leicht an.

Die pH-Veränderungen unter kathodischer respektive anodischer Polarisation können als ein direkter Hinweis auf das Vorliegen einer echten Potential gesteuerten Elektrosorptions-/Desorptionsreaktion des Acetats im Gegensatz zu einer pH getriebenen Adsorption wie in Kapitel 4.2. im Rahmen der stromlosen Adsorption untersucht interpretiert werden.

Zugleich untermauert die Analyse der Zeit abhängigen pH-Änderung im Laufe eines Halbzyklus die These eines kompetitiven Chlorid \leftrightarrow Acetat Austauschs. Der pH-Wert im anodischen Halbzyklus blieb in dem Zeitraum von 5 bis 30 min nahezu stabil, was auf eine annähernd konstante Protonenkonzentration schließen lässt.

Berücksichtigt man die Ergebnisse der Experimente an Kohlenstoff-Pulver-Elektroden

und unterstellt, dass alle reaktiven Zentren der Kohlenstoffelektrode nach einer hinreichenden Anzahl an Zyklen oxidiert waren, direkte Oxidationsreaktionen der Kohlenstoffmatrix unter anodischer Polarisierung demnach zum Erliegen kamen, bedeutet das, die Gesamtzahl negativer Ladungsträger in Lösung veränderte sich zwischen 5 und 30 min zwangsläufig nur noch unwesentlich. Da die Acetatkonzentration in Lösung jedoch nachweislich weiter abnahm, kann diese Abnahme nur mit einem Austausch von Chlorid gegen Acetat erklärt werden.

Die kathodische Sauerstoffreduktion lief mit reduzierter Rate kontinuierlich weiter, da der Versuchsaufbau nicht gegen atmosphärischen Sauerstoff abgeschirmt wurde und balancierte respektive überkompensierte mit fortschreitender Zyklendauer die pH-Verschiebung verursacht durch die schnelle Elektrodesorptionsreaktion.

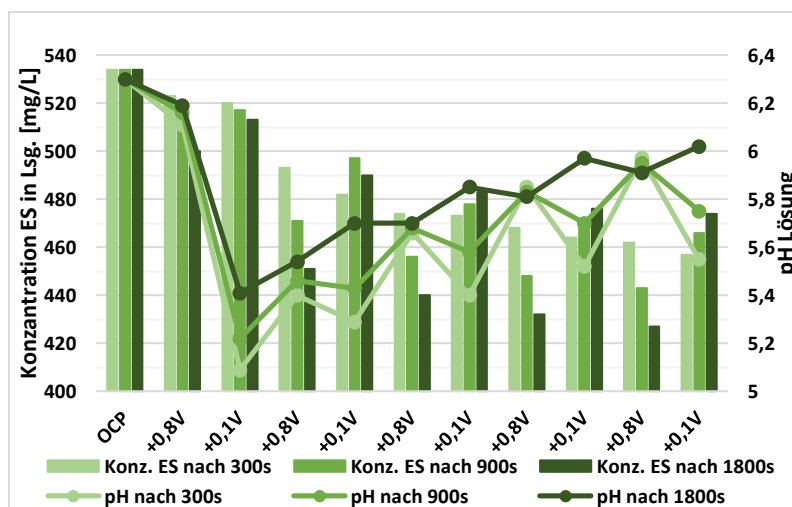


Abbildung 101: Acetat-Elektrosorption/Desorption an Purechem Ecomite unter Variation der Zyklendauer

Eine genaue, rechnerische Analyse der durchschnittlich nach 5, 15 und 30 min elektrosorbierten respektive desorbierten Menge an Acetat sowie die daraus in Abhängigkeit von der dabei geflossenen Ladung berechneten Effizienzen zeigt Tabelle 20. Die Zahlenwerte bezüglich der durchschnittlichen Adsorptions-/Desorptionsleistungen bestätigen die in der Beschreibung der Abbildung 101 getroffenen Aussagen. Die Ladungseffizienz stieg im anodischen Halbzyklus signifikant mit fortschreitender Zyklendauer, ein weiterer Fingerzeig auf einen Chlorid \leftrightarrow Acetat Austausch. Die Effizienz der Desorptionsreaktion lag nach 5 min merklich über der Adsorptionseffizienz im selben Zeitraum, blieb nach 15 min stabil, um nach 30 min aufgrund einer nachlassenden Desorptionsrate bei unveränderter Sauerstoffreduktion leicht abzufallen.

In zusätzlichen Experimenten mit je 5 minütigen anodischen sowie kathodischen Halbzyklen konnte keine symmetrische Adsorptions-/Desorptionsleistung erzielt werden.

In Anbetracht einer besseren Adsorptionsleistung pro Zyklus in Kombination mit einer höheren Effizienz, würde sich die Wahl längerer 30 minütiger Elektrosorptionszyklus in Kombination mit 15 minütigen Desorptionszyklen anbieten. Unter dem Gesichtspunkt eines Symmetrierhalts zwischen Adsorptions- und Desorptionsleistung erwiesen sich jedoch je 15 minütige anodische sowie kathodische Halbzyklen als vorteilhaft wie in den folgenden Experimenten größtenteils bestätigt werden konnte.

Tabelle 20: Durchschnittliche Elektrosorption/Desorption pro Halbzyklus (HZ) sowie Ladungseffizienz in Abhängigkeit von der Dauer der Polarisationszyklen

	300 s		900 s		1800 s	
	Ads.	Des.	Ads.	Des.	Ads.	Des.
Ø Ads./Des. HZ [mg]	0,76	1,46	1,69	1,76	2,46	1,86
Effizienz Λ [%] ES22	5,82	8,00	9,81	8,09	11,98	7,10

4.4.1.4. Elektrosorption aus NaCl haltiger Lösung

Die Abbildungen 102 und 103 zeigen die Ergebnisse je zweier, unabhängiger Elektrosorptions-/Desorptionsexperimente mit Ameisen- respektive Essigsäure aus schwach saurer 0,1 M NaCl Lösung unter den in Kapitel 4.4.1.1. sowie 4.4.1.3. definierten Standardbedingungen 15 minütiger Halbzyklen mit 0,8 V anodischer beziehungsweise 0,1 V kathodischer Polarisation gegen RHE.

Die graphischen Darstellungen lassen eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erkennen. In den beiden Untersuchungen mit Essigsäure konnten nahezu symmetrische Adsorptions-/Desorptionsleistungen erzielt werden.

Der starke pH-Sprung im Verlauf des ersten Elektrodesorptionszyklus verschob das System im Falle der Ameisensäure geringfügig in Richtung höherer Adsorptionsleistungen. Die moderaten pH-Veränderungen im Laufe der Experimente zeigten sich wiederum motiviert durch die Elektrosorptions-/Desorptionsreaktion, was im Umkehrschluss auf eine niedrige Rate faradayscher Nebenreaktionen schließen lässt.

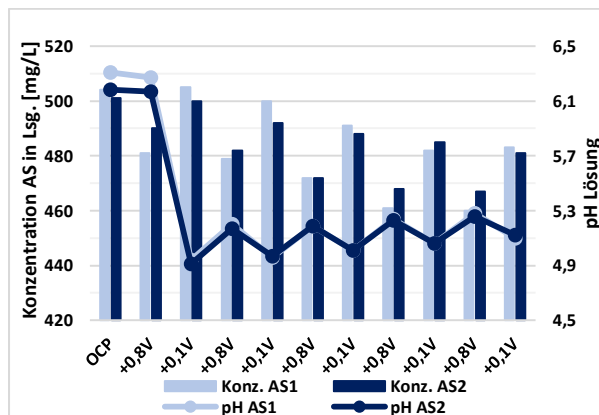


Abbildung 102: Formiat-Elektrosorption/Desorption an Purechem Ecomite aus 0,1 M NaCl Lösung

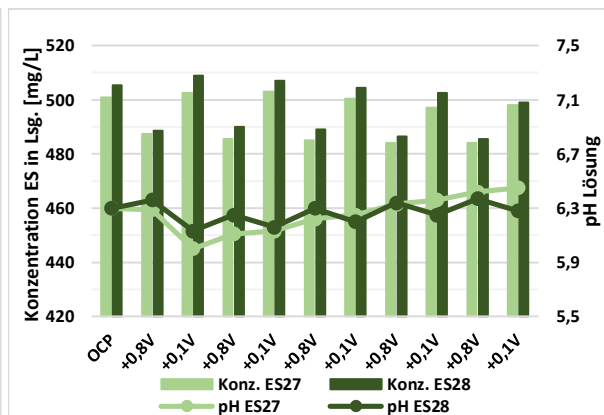


Abbildung 103: Acetat-Elektrosorption/Desorption an Purechem Ecomite aus 0,1 M NaCl Lösung

Im Vergleich zu Experimenten vor Umstellung der Reinigungsprozedur reduzierte sich die durchschnittliche Adsorptions-/Desorptionsleistung pro Zyklus drastisch (siehe ES11 in Abbildung 100). Offenbar bewirkte die alte Reinigungsprozedur insbesondere der regelmäßige Austausch von Arbeits- und Gegenelektrode^[241] eine effektivere Regeneration der Elektroden, welche in eine höhere Adsorptionsleistung mündete. Nach Umstellung der Reinigungsprozedur sank die mögliche Beladung der Elektroden und erreichte nach circa 20 Zyklen einen weitestgehend stabilen Zustand.

Aufgrund eines in ähnlichem Umfang verminderten Ladungsflusses resultierten komparable Effizienzen im einstelligen Prozentbereich. Es war dabei kein signifikanter Unterschied in der Effizienz der Formiat-Elektrosorption beziehungsweise Desorption im

[241] Cohen [2015]

Vergleich zu Acetat zu erkennen. Die Desorptionseffizienz lag aufgrund des höheren Ladungsflusses während der kathodischen Polarisation trotz mit der Adsorptionsleistung vergleichbarer absoluter Mengen deutlich niedriger als die Adsorptionseffizienz.

Tabelle 21: Adsorptions-/Desorptionseffizienz Formiat, 0,1 M NaCl

AS 0,1 M NaCl	Ads.	Des.
Effizienz Λ [%] AS1	7,39	5,19
Effizienz Λ [%] AS2	6,88	4,42

Tabelle 22: Adsorptions-/Desorptionseffizienz Acetat, 0,1 M NaCl

ES 0,1 M NaCl	Ads.	Des.
Effizienz Λ [%] ES27	7,57	5,56
Effizienz Λ [%] ES28	7,12	5,12

Eine mögliche Elektrosorptions-/Desorptionsreaktion aus basischer Lösung wurde in den Experimenten ES31 und ES32 graphisch illustriert in Abbildung 104 untersucht. Entgegen den Ergebnissen an Kohlenstoff-Pulver-Elektroden, die keine Potential gesteuerte Adsorption/Desorption aus basischer Lösung erkennen ließen, konnte an den Purechem Ecomite Elektroden sehr wohl Acetat reproduzierbar aus basischer Lösung elektrosorbiert, die repulsiv wirkende negative Oberflächenladung der funktionellen Sauerstoffgruppen somit durch Elektronen entziehende anodische Polarisation, das heißt positive Aufladung der Elektrodenmatrix, effektiv überkompensiert werden.

In der Abbildung 105 werden die Ergebnisse zweier unabhängiger Messreihen zur Klärung des Einflusses der Elektrolytkonzentration auf die Elektrosorption des Acetats dargestellt. In schwach saurer 1 M NaCl Lösung zeigte sich eine im Vergleich zu Experimenten in 0,1 M Lösung drastisch reduzierte Acetat-Elektrosorption.^[242]

Auch dieses Ergebnis steht in Kontrast zu Findungen sowohl an Kohlenstoff-Pulver-Elektroden wie auch Ergebnissen der stromlosen Adsorption, die einen deutlich geringeren Einfluss der Elektrolytkonzentration erkennen ließen.

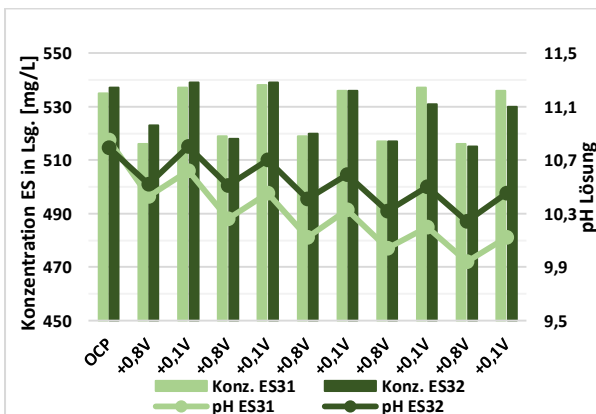


Abbildung 104: Acetat-Elektrosorption/Desorption an Purechem Ecomite aus basischer 0,1 M NaCl Lösung

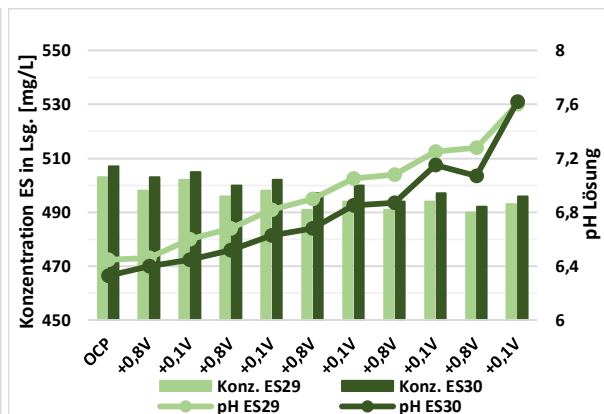


Abbildung 105: Acetat-Elektrosorption/Desorption an Purechem Ecomite aus 1 M NaCl Lösung

Der pH-Unterschied der 0,1 M NaCl Lösung basisch (pH ~ 10) im Vergleich zu schwach sauer (pH ~ 6) machte sich in den absoluten Adsorptions-/Desorptionsleistungen pro Zyklus im Gegensatz zur stromlosen Adsorption in Kapitel 4.2.1. kaum bemerkbar. Aufgrund insgesamt deutlich höherer Ströme, war die Effizienz jedoch geringer als in schwach saurer 0,1 M NaCl Lösung, da einerseits die zusätzliche negative Ladung der

Kohlenstoffoberfläche kompensiert werden musste^[243], andererseits ist in basischer Lösung eine Elektrolysereaktion des Wassers bei anodischer Polarisation auf 0,8 V gegen RHE thermodynamisch nicht ausgeschlossen, wodurch die pH-Verschiebung hin zu saureren Werten unter anodischer Polarisation erklärt werden kann. Gleichzeitig wäre eine Verschiebung des pH-Werts entgegen dem aus Experimenten in schwach saurer Lösung nach Umstellung der Regenerationsprozedur gefundenen Verlauf aufgrund einer Elektrosorption/Desorption von Hydroxidionen denkbar.

Die durchschnittliche Adsorptionsleistung pro Zyklus in 1 M NaCl Lösung reduzierte sich um den Faktor 3,4. Die Effizienz sank in Anbetracht der im Verlauf der anodischen Halbzyklen auf das 2,3-fache gestiegenen Ströme fast um den Faktor 8 im Vergleich zu 0,1 M NaCl Lösung.

Aus den Zahlen lässt sich eine signifikante Hemmung der Acetat-Elektrosorption durch Erhöhung der Chloridionenkonzentration ableiten. Eventuell ließe sich rekurrierend auf die Ergebnisse aus Kapitel 4.4.1.3. eine höhere Effizienz durch Verlängerung der Elektrosorptionszyklen realisieren. Hierbei könnte der kinetische und sterische Selektionsvorteil des Chloridions durch den Gleichgewichtsvorteil einer höheren Bindungsenthalpie des Acetats ausgeglichen und ein Austausch von Cl⁻ gegen Acetat erfolgen.

Tabelle 23: Adsorptions-/Desorptionseffizienz Acetat, 0,1 M NaCl, pH 10

ES, 0,1 M NaCl, pH 10	Ads.	Des.
Effizienz Λ [%] ES31	5,24	4,75
Effizienz Λ [%] ES2	5,31	4,02

Tabelle 24: Adsorptions-/Desorptionseffizienz Acetat, 1 M NaCl

ES, 1 M NaCl	Ads.	Des.
Effizienz Λ [%] ES29	0,90	0,42
Effizienz Λ [%] ES30	1,00	0,48

4.4.1.5. Elektrosorption unter Variation des Elektrolytanions

Die aus jeweils zwei unabhängigen Experimenten in 0,1 M NaCl, Na₂SO₄ sowie NaH₂PO₄ Lösung im Verlauf der Polarisationszyklen gemittelten Konzentrations- respektive pH-Änderungen werden in Abbildung 106 gezeigt. Wie auch schon in 0,1 M NaCl Lösung konnten in Na₂SO₄ sowie NaH₂PO₄ Lösung durch alternierende anodische respektive kathodische Polarisation reproduzierbare Elektrosorptions-/Desorptionszyklen realisiert werden, insbesondere die Experimente in gepufferter NaH₂PO₄ Lösung zeichneten sich durch eine exzellente Symmetrie aus.

Die graphische Auswertung der Einzelexperimente in 0,1 M NaCl wurde bereits in Abbildung 103 veranschaulicht, die Abbildungen der korrespondierenden Einzelexperimente in 0,1 M Na₂SO₄ beziehungsweise NaH₂PO₄ Lösung finden sich im Anhang unter AA55 und AA56. Die Adsorptionsleistung der Purechem Elektrode während der stromlosen Äquilibration folgt dabei dem aus Kapitel 4.2. bekannten Muster.

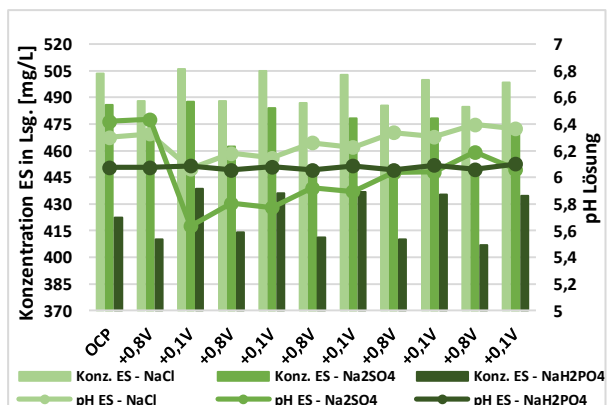


Abbildung 106: Vergleich Acetat-Elektrosorption-/Desorption an Purechem Ecomite aus variierenden 0,1 M Elektrolytlösungen

[243] Gao [2017], Porada [2015]

Aus einer Hydrogen-/Dihydrogenphosphatlösung wurde am meisten, aus NaCl haltiger Lösung am wenigsten Essigsäure stromlos adsorbiert, wobei einschränkend angemerkt werden muss, dass die Ausgangskonzentrationen aufgrund der unter 3.5.4 beschriebenen Regenerationsprozedur einer geringfügigen Variabilität unterworfen waren.

Im Unterschied zu den Ergebnissen aus Kapitel 4.3.7. ließ sich weder in Na₂SO₄ noch in NaH₂PO₄ Lösung eine reduzierte Adsorptionsleistung registrieren, im Gegenteil, die Elektrosorptionsreaktion des Acetats konnte im Vergleich zu einer NaCl haltigen Lösung intensiviert werden.

Die berechneten, durchschnittlichen Adsorptions- respektive Desorptionseffizienzen in Tabelle 25 bestätigen die graphische Analyse. Für die Ladungseffizienz der Acetat-Elektrosorption/Desorption unter dem Einfluss verschiedener Elektrolytanionen ergab sich folgende Reihenfolge NaH₂PO₄ > Na₂SO₄ > NaCl.

Diese Reihung ist analog zu den Ergebnissen der stromlosen Adsorption von Essigsäure an Hydriffin CC spezial und konträr zu den Findungen im Rahmen der Experimente an Kohlenstoff-Pulver-Elektroden. Das kleine, mobile Chloridion zeigte sich im Vergleich zu den größeren Sulfat und (Di-)Hydrogenphosphationen als der stärkere Kompetitor der Acetat-Elektrosorption. Dabei dominierte der sterische Effekt ganz eindeutig über den Ladungseffekt der höher valenten Sulfat- respektive Hydrogenphosphationen.^[244]

Das Ergebnis liegt dabei auf einer Linie mit zahlreichen Literaturstellen, die im Falle überwiegend mikroporöser, Kohlenstoff haltiger Adsorber eine Elektrosorptionseffizienz in der Reihenfolge Cl⁻ > SO₄²⁻ > HPO₄²⁻/H₂PO₄⁻ angeben^[245], wodurch die entscheidende Bedeutung der Porengrößenverteilung in Relation zu den hydrodynamischen Radien der Fremdstoffe unterstrichen wird.^[246]

Nur bei mehrheitlich mesoporösen Adsorbieren spielt die Valenz eine maßgebliche Rolle, die Reihenfolge ändert sich zu Gunsten einer höheren Sulfat-Elektrosorption.

Tabelle 25: Durchschnittliche Adsorptions-/Desorptionseffizienz unter Variation des Elektrolytanions

ES, 0,1 M Purechem Ecomite	NaCl		Na ₂ SO ₄		NaH ₂ PO ₄	
	Ads.	Des.	Ads.	Des.	Ads.	Des.
Effizienz Λ [%]	7,34	5,34	8,17	5,88	9,43	7,36

4.4.1.6. Kompetitive Elektrosorption aus einer Mischung

Die kompetitive Elektrosorption/Desorption aus einer Mischung von Ameisen- und Essigsäure vor dem Hintergrund 0,1 M NaCl Lösung spiegelt die Abbildung 107 wider. Wie auch schon in Kapitel 4.4.1.5. veranschaulicht die graphische Darstellung die aus zwei unabhängigen Experimenten gemittelten Werte, die Abbildungen der korrespondierenden Einzelexperimente finden sich wiederum im Anhang unter AA57 und AA58.

Im Gegensatz zu Untersuchungen mit ausschließlich einer der beiden organischen Komponenten in Lösung, in denen ähnliche durchschnittliche Adsorptions-/Desorptionsleistungen sowie Effizienzen ermittelt wurden, dominierte bei kompetitiver Elektrosorption aus einer Mischung bei einem pH-Wert der Lösung zwischen 5 und 6

[244] Biesheuvel [2007], Dykstra [2016], Shapovalov [2006]

[245] Chen [2015], Eliad [2001], Gabelich [2002], Ge [2018], Hassanvand [2018], Hawks [2019], Huyskens [2013], Jiang [2019], Pan [2009], Pugazhenthiran [2015], Sun [2018], Zafra [2013]

[246] Frackowiak [2001], Hou [2006], Lozano-Castelló [2003], Qu [1998], Salitra [2000]

eindeutig das Acetat- über das kleinere und mobilere Formiation. Im Gegensatz zu überwiegend auf Größe basierenden Selektivitäten anorganischer Anionen^[247] muss im Falle der Carbonsäuren ein zusätzlicher Effekt die Selektivität beeinflussen haben.

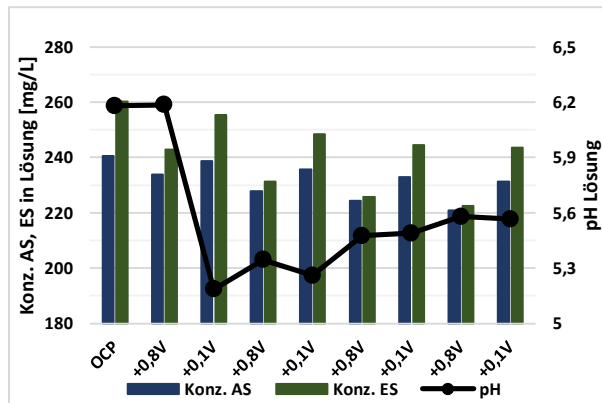


Abbildung 107: Elektrosorption/Desorption an Purechem Ecomite aus einer Mischung von Ameisen- und Essigsäure in 0,1 M NaCl Lösung
 pH ~ 5,5 vorhandenen Restmenge an neutraler Essigsäure zurückzuführen ist, kann an dieser Stelle nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden. Hier könnte ein Experiment in basischer Lösung, in der beide Carbonsäuren zu 100 % in ihrer ionischen Form vorliegen zur Klärung beitragen.

Der Selektionsvorteil basiert höchst wahrscheinlich auf der größeren Affinität respektive Bindungsenthalpie der Essigsäure zu der Kohlenstoffoberfläche aufgrund einer stärkeren dispersiven Wechselwirkung durch die zusätzliche -CH₃ Gruppe. In wie weit diese zusätzliche Gruppe die eigentliche Elektrosorption der Acetationen im Vergleich zu den Formationen begünstigte oder ob die höhere Adsorptionsleistung mehrheitlich auf die zusätzliche Adsorption der bei

Die Zahlenwerte der Ladungseffizienzen in Tabelle 26 bestätigen nochmals die bereits im Rahmen der Beschreibung der graphischen Darstellung getätigten Aussagen einer höheren Adsorptions- wie auch Desorptionseffizienz der Acetationen bei kompetitiver Elektrosorption aus einer Mischung beider Komponenten. Aus dem merklichen pH-Sprung im Laufe des ersten Desorptionszyklus resultierte eine Begünstigung der Adsorption molekularer Essigsäure wie zu einem geringeren Teil auch Ameisensäure, die einer symmetrischen Adsorptions-/Desorptionsleistung entgegenstand. Zusätzlich wirkte sich der höhere Stromfluss bei kathodischer Polarisation negativ auf die Ladungseffizienz der Desorptionszyklen aus.

Tabelle 26: Durchschnittliche Adsorptions-/Desorptionseffizienz von Formiat respektive Acetat

Mischung AS + ES	AS		ES		Gesamt	
	Ads.	Des.	Ads.	Des.	Ads.	Des.
Effizienz Λ [%]	3,72	2,42	5,45	3,76	9,17	6,18

Auf die Berechnung der Elektrosorptionswertigkeit der Formiat- respektive Acetationen über einen Vergleich der während des Elektrosorptionsprozesses geflossenen integralen Ladungsmenge mit der elektrosorbierten Substanzmenge wurde aufgrund des erheblichen Einflusses der Elektrolytionen auf den kapazitiven Ladestrom verzichtet. Eine seriöse Bestimmung ließe sich nur aus einer ausschließlich Ameisen- beziehungsweise Essigsäure haltigen Lösung ohne Hintergrundelektrolyt unter Korrektur faradayscher Restströme durchführen.

4.4.2. Beschichtete und kalandrierte Elektroden

In Abbildung 108 werden die Ergebnisse der Untersuchungen an auf gepulverter Hydriffin CC spezial Aktivkohle basierten beschichteten Elektroden zusammengefasst. Die Grafik repräsentiert die aus jeweils zwei unabhängigen Studien gemittelten Konzentrations- respektive pH-Änderungen im Verlauf der Experimente. Die korrespondierenden Einzelexperimente finden sich im Anhang unter AA59 bis AA61.

Im Verlauf der Experimentalreihe musste drei Mal eine Elektrode aufgrund von Auflösungserscheinungen ausgewechselt werden. Stabilität konnte nur unter gleichbleibender oder höherer Salzkonzentration gewährleistet werden. Die Regenerationsprozedur musste dementsprechend angepasst, das Spülen mit Elektrolytlösung durchgeführt werden. Durch die fehlende Entsalzung der Elektroden mit deionisiertem Wasser wurde mutmaßlich auch die durchschnittliche Adsorptionsleistung sowie die Effizienz negativ beeinflusst, weshalb ein Vergleich mit kommerziellen Purechem Elektroden zu Ungunsten der eigenen beschichteten Elektroden ausfiel.

Trotz der beschriebenen Problematik konnten in allen sechs Einzelexperimenten in 0,1 M NaCl, Na₂SO₄ respektive NaH₂PO₄ Lösung Potential gesteuerte Elektrosorptions-/Desorptionszyklen mit zufriedenstellender Symmetrie realisiert werden.

Die Ergebnisse zweier unabhängiger Experimente zur Potential gesteuerten Adsorption/Desorption von Acetat aus (Di-)Hydrogenphosphat haltiger Lösung an einer kalandrierten Hydriffin CC spezial basierten Elektrode werden in Abbildung 109 dargestellt. Es konnten im Vergleich zu beschichteten Elektroden deutlich höhere Adsorptions- respektive Desorptionsleistungen erzielt werden. Trotz Verwendung einer gepufferten Lösung registrierte man eine deutliche pH-Änderung im Verlauf der Experimente. Das Potential innerhalb der Adsorptionshalbzyklen wurde auf 0,9 V angehoben, um dem starken pH-Abfall während der kathodischen Polarisation entgegenzuwirken. Schließt man den letzten kathodischen Halbzyklus von der Betrachtung aus, in dem der niedrigere pH-Wert einer vollständigen Desorption aufgrund eines wachsenden Anteils ungeladener Essigsäure entgegenwirkte, lässt sich eine ausgezeichnete Symmetrie zwischen Elektrosorption und Desorption sowie eine insgesamt exzellente Reproduzierbarkeit der Ergebnisse feststellen.

Im Rahmen von Experimenten in 0,1 M NaCl Lösung sank der pH-Wert innerhalb der ersten beiden Zyklen um circa sechs Einheiten aus dem basischen in den sauren pH-Bereich, in dem aufgrund des Vorliegens neutraler Essigsäuremoleküle nahezu keine Potential gesteuerte Desorption möglich war. Die graphische Auswertung der beiden Messreihen in 0,1 M NaCl findet sich im Anhang unter AA62.

Die Verwendung eines Nickelnetzes als Träger und Stromkollektor erwies sich als suboptimal und mitverantwortlich für die hohen faradayschen Ströme und in Konsequenz ungünstigen pH-Verschiebungen innerhalb der Adsorptions- sowie Desorptionshalbzyklen. In beiden Halbzyklen waren bei den gewählten Potentialen von +0,9 beziehungsweise +0,1 V vs RHE zahlreiche Hydroxidionen respektive Protonen verbrauchende sowie generierende Redoxreaktionen des Nickels möglich.

Mittels ICP-MS Analyse konnten in zwei Studien nach Zyklisierung 68,97 respektive 84,62mg Nickel in Lösung nachgewiesen werden.

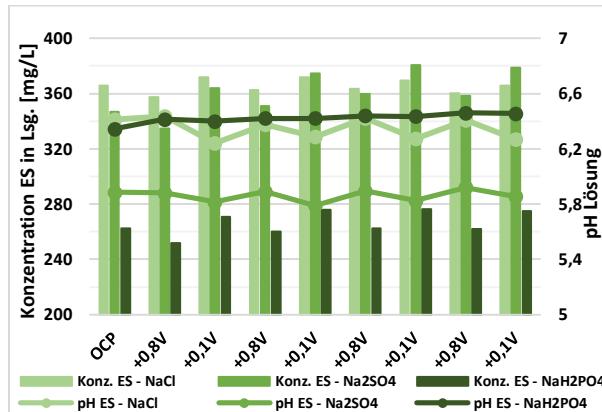


Abbildung 108: Vergleich Acetat-Elektrosorption /Desorption an beschichteter Elektrode aus variierenden 0,1 M Elektrolytlösungen

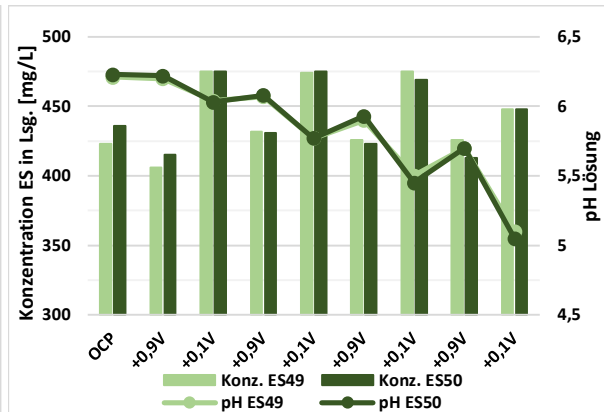


Abbildung 109: Acetat-Elektrosorption/Desorption an kalandrierter Elektrode aus 0,1 M NaH₂PO₄ Lösungen

Der Stromfluss bei Verwendung beschichteter Elektroden lag auf mit Purechem Ecomite Elektroden nach Umstellung der Regenerationsprozedur vergleichbarem Niveau. Insgesamt konnte in fünf von sechs Experimenten eine etwas bessere Desorptionsleistung erzielt werden, in Kombination mit einem durchweg höheren Stromfluss im Laufe der kathodischen Halbzyklen ergaben sich komparable Werte der jeweiligen Adsorptions- und Desorptionseffizienzen.

Ein Vergleich der durchschnittlichen Adsorptions-/Desorptionsleistungen bei Variation des Elektrolytanions sowie der korrespondierenden Ladungseffizienzen ist aufgrund der im Laufe der Experimentalreihe notwendigen Elektrodenwechsel nur eingeschränkt möglich. Tendenziell konnten jedoch bisherige Findungen einer höheren Leistung sowie Effizienz der Acetat-Elektrosorption aus Sulfat und insbesondere (Di-)Hydrogenphosphat haltigen Lösungen bestätigt werden.

An der kalandrierten Elektrode konnten insgesamt nahezu identische Mengen Acetat elektrosorbiert respektive desorbiert werden. Die durchschnittlichen Adsorptionsbeziehungsweise Desorptionsleistungen lagen deutlich über den Werten der kommerziellen Purechem Ecomite Elektroden nach, jedoch unter den Ergebnissen vor Umstellung der Regenerationsprozedur. Die Ladungseffizienzen bewegten sich im Rahmen der Ergebnisse an Purechem Elektroden. Aufgrund deutlich höherer Ströme in den kathodischen Halbzyklen lag die Desorptionseffizienz trotz nahezu identischer Adsorptions- wie Desorptionsleistung merklich unter der Adsorptionseffizienz.

Tabelle 27: Durchschnittliche Adsorptions-/Desorptionseffizienz unter Variation des Elektrolytanions

ES, 0,1 M	NaCl		Na ₂ SO ₄		NaH ₂ PO ₄	
	Ads.	Des.	Ads.	Des.	Ads.	Des.
Beschichtete Elektroden						
Effizienz Λ [%]	2,00	1,65	2,88	3,17	3,10	2,52
Kalandrierte Elektrode						
Effizienz Λ [%]	4,81	x	x	x	7,73	5,01

4.5. Filterpressenzellen

4.5.1. Kontinuierliche Prozessführung

4.5.1.1. pH-Abhängigkeit der Adsorption

In Abbildung 110 soll der pH-Einfluss auf die Adsorption von Ameisensäure an verschiedenen Aktivkohlemustern aus 0,1 M NaCl Lösung mit initial zwischen circa 2,5 und 11 variierenden pH-Werten bei konstanter Klemmenspannung von 1 V und einer Durchflussgeschwindigkeit von circa 1,5 ml/min visualisiert werden.

Man erkennt in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen zur stromlosen Adsorption aus Kapitel 4.2., in saurer Lösung wurde die Ameisensäurekonzentration deutlich stärker reduziert respektive konnten damit korrespondierend höhere Adsorptionsleistungen beziehungsweise Beladungen der Aktivkohle erzielt werden als in basischer Lösung. Bezieht man die Reduktion der Ausgangskonzentration von 500 mg/L aufgrund der nach Spülung der Filterkammern vor Beginn der elektrochemischen Messungen in der Zelle verbleibenden Restmenge an reiner Elektrolytlösung mit in die Betrachtung ein, so wird deutlich, dass aus basischer Lösung keine nennenswerte Menge an Formiat adsorbiert wurde.

Der Einfluss des Potentials, das wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt, effektiv nur auf geladene Carbonsäureionen wirken kann, wurde eindeutig durch den überlagerten pH-Effekt dominiert. Die pH getriebene Adsorption der neutralen Ameisensäuremoleküle in saurer Lösung erwies sich als deutlich effizienter als die Potential gesteuerte Elektrosorption des Formiats in neutraler respektive basischer Lösung.

In saurer sowie stark saurer Lösung ließen sich signifikante Unterschiede in der Adsorptionsleistung der Filterzellen zwischen den einzelnen Kohlemustern erkennen. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Bestimmung der BET Oberflächen sowie Porengrößenverteilungen zeigt, eine große innere Oberfläche sowie insbesondere ein hoher Anteil an (Ultra-)Mikroporen^[248] wirkte sich förderlich auf die Adsorptionskapazität der Kohle aus, wobei in diesem Zusammenhang einschränkend erwähnt

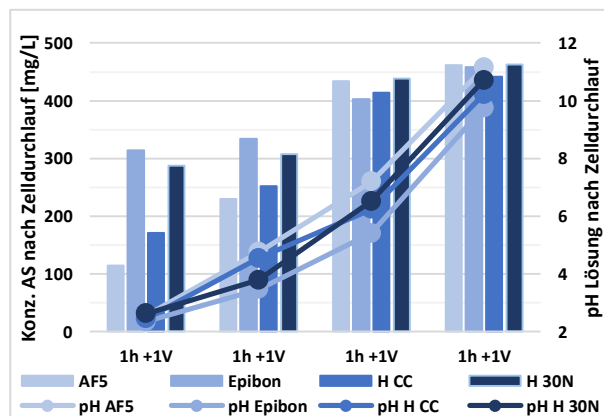


Abbildung 110: pH-Abhängigkeit der Ameisensäureadsorption an verschiedenen Aktivkohlemustern; AF5, Epibon A, Hydrarffin CC spez. (H CC) und Hydrarffin 30N (H 30N) aus 0,1 M NaCl Lösung

werden muss, aufgrund unterschiedlicher Dichten und Partikelgrößen resultierten nicht einheitliche Aktivkohlemassen pro Filterzelle.

In basischer Lösung waren die Unterschiede zwischen den einzelnen Kohlemustern absolut betrachtet wesentlich geringer, die elektrostatische Repulsion zwischen negativ geladenen funktionellen Sauerstoffgruppen und den Formationen spielte die entscheidende Rolle. Offenbar gelang es nicht durch die positive Polarisation der Ableitungselektrode, diese negative Oberflächenladung der Aktivkohlepartikel effektiv zu kompensieren.

Ein nahezu identisches Muster zeigte sich im Falle der Essigsäureadsorption aus 0,1 M NaCl Lösung bei initial zwischen circa 2,5 und 11,8 variierenden pH-Werten unter ansonsten übereinstimmenden Versuchsbedingungen, dargestellt in Abbildung 111.

Auch hier konnte aus saurer im Vergleich zu basischer Lösung deutlich mehr Essigsäure adsorbiert, die nach Zelldurchlauf in Lösung verbleibende Konzentration merklicher reduziert werden. Der pH-Einfluss, der eine Adsorption in saurer Lösung favorisiert und in basischer Lösung hemmt, dominierte über den Potentialeinfluss, der vornehmlich auf geladene Ionen in schwach saurer oder basischer Lösung wirkt.

Insgesamt wurde an allen Aktivkohlemustern im sauren sowie stark sauren pH-Bereich mehr Essigsäure als Ameisensäure adsorbiert. Es bestätigten sich die Ergebnisse aus Kapitel 4.2., in Zuge dessen bereits eine höhere Affinität der Essigsäure zu Aktivkohleoberflächen aufgrund dispersiver Wechselwirkungen erkannt wurde.

Auffällig ist, dass im Falle von Epibon A wie auch Hydriffin 30N keine zusätzliche Reduktion der Essig- wie auch der Ameisensäurekonzentration durch Absenken des pH-Werts aus dem sauren (pH 3,5 bis 5) in den stark sauren pH-Bereich (pH < 3) erzielt werden konnte, obwohl dadurch das Dissoziationsgleichgewicht der Carbonsäuren eindeutig in Richtung der molekularen, besser adsorbierbaren Form verschoben wurde. Offenbar war die Adsorptionskapazität beider Kohlenmuster unter den vorherrschenden Bedingungen bereits erschöpft. Ein Vergleich mit den in Kapitel 4.2.1. bestimmten pH abhängigen Gleichgewichtsbeladungen lässt für Epibon A Kohle Adsorptionskapazitäten auf ähnlichem Niveau erkennen, wenn auch die Ergebnisse aufgrund unterschiedlicher Rahmenbedingungen nicht uneingeschränkt vergleichbar sind.

An AF5 und Hydriffin CC spezial Kohle konnte aus stark saurer Lösung hingegen signifikant mehr Carbonsäure als in schwach saurer Lösung adsorbiert werden, was neben der bereits erwähnten insgesamt höheren Adsorptionskapazität aufgrund eines größeren Mikroporenvolumens mutmaßlich auch auf den im Falle der Hydriffin CC spezial Kohle im Vergleich zu Epibon A bei einem niedrigeren pH-Wert liegenden IEP und daraus abgeleitet pH_{PZC} zurückgeführt werden kann.

Obwohl stets Ameisen- respektive Essigsäure haltige Ausgangslösungen mit nahezu identischen pH-Werten vorgelegt wurden, variierten die pH-Werte der Lösungen nach Zelldurchlauf aufgrund des Einflusses der verschiedenen Kohlemuster erheblich, teilweise um über eine Einheit. Insbesondere im schwach sauren und neutralen pH-Bereich beeinflusste der pH-Wert wie bereits gezeigt wurde die Adsorptionsleistung entscheidend, weshalb eine vergleichende Bewertung der einzelnen Kohlemuster hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit anhand der vorgestellten Ergebnisse, berücksichtigt man darüber hinaus noch die ungleichen Aktivkohlemassen pro Filterkammer, begrenzte Aussagekraft besitzt.

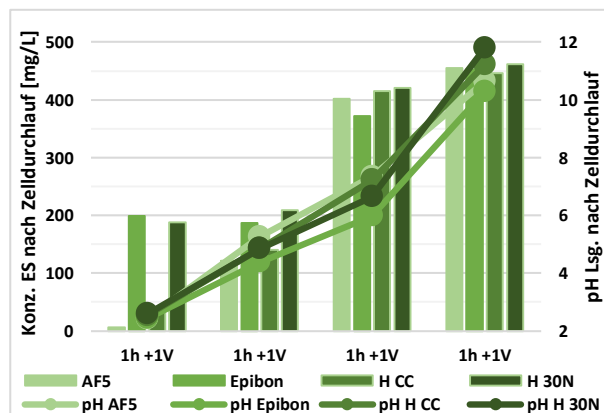


Abbildung 111: pH-Abhängigkeit der Essigsäureadsorption an verschiedenen Aktivkohlemustern AF5, Epibon A, Hydriffin CC spezial (H CC) und Hydriffin 30N (H 30N) aus 0,1 M NaCl Lösung

Wie aus Kapitel 4.4. bekannt reduzierte sich die Elektrosorptionsleistung bei anodischen Potentialen $< 0,8$ V gegen RHE.

Im Falle symmetrischer Elektroden läge das anodische Potential bei gleichmäßiger Verteilung der Klemmenspannung von 1 V deutlich unter 0,8 V. Bei kathodischen Potentialen $< +0,1$ V gegen RHE wurden sowohl an Kohlenstoff-Pulver-Elektroden wie auch an Purechem Ecomite sowie eigenen, beschichteten Elektroden faradaysche Ströme registriert, die mutmaßlich der Sauerstoffreduktion über den Peroxid-Weg zuzuschreiben sind. Dominiert eine faradaysche Reaktion, reagiert die Zelle mit einer Verschiebung der Potentialverteilung zwischen Kathode und Anode, bis die Reaktionsraten ausgeglichen sind.^[249]

Dies führt zu einer asymmetrischen Potentialverteilung. Da faradaysche Reaktionen in Form der Kohlenstoffoxidation frühestens bei anodischen Potentialen von 0,7 V gegen Standard-Wasserstoff zu erwarten sind, ist mit relativ hoher Wahrscheinlichkeit davon auszugehen, dass das größere Potential auf der Anodenseite anlag, eine Elektrosorptionsreaktion somit auch bei einer niedrigen Klemmenspannung von 1 V möglich war.

Duan^[250] fand beispielsweise bei einer anliegenden Klemmenspannung von 1,2 V eine Potentialverteilung von +0,8 V auf der Anodenseite und -0,4 V auf der Kathodenseite.

Nichtsdestotrotz soll im Folgenden der Potentialeinfluss bei Klemmenspannungen bis 2 V untersucht werden.

4.5.1.2. Potentialabhängigkeit der Adsorption

Die Abbildungen 112 sowie 113 veranschaulichen die Ergebnisse der Potential abhängigen Adsorption von Ameisensäure (links) respektive Essigsäure (rechts) aus 0,1 M NaCl Lösung an verschiedenen Aktivkohlemustern bei einer Durchflussgeschwindigkeit von circa 1,5 ml/min.

Der pH-Wert der wahlweise Ameisen- oder Essigsäure enthaltenden Ausgangslösung wurde mit $\sim 5,3$ respektive $\sim 6,0$ im Falle der Essigsäure derart gewählt, dass die geladene Form der Carbonsäure deutlich über die molekulare Form dominiert, um eine effektive Wirkung des Potentials zu ermöglichen.

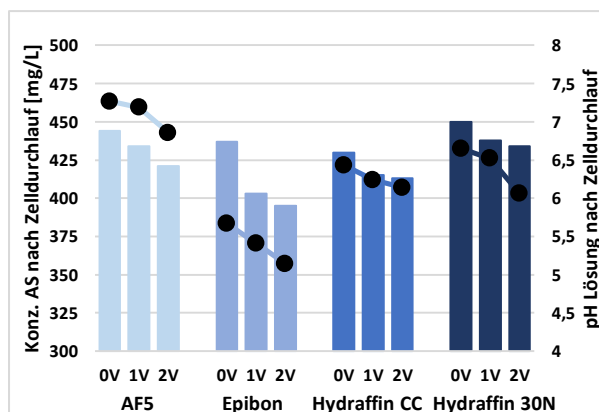


Abbildung 112: Potentialabhängigkeit der Ameisensäureadsorption aus neutraler - schwach saurer Lösung an verschiedenen Aktivkohlemustern

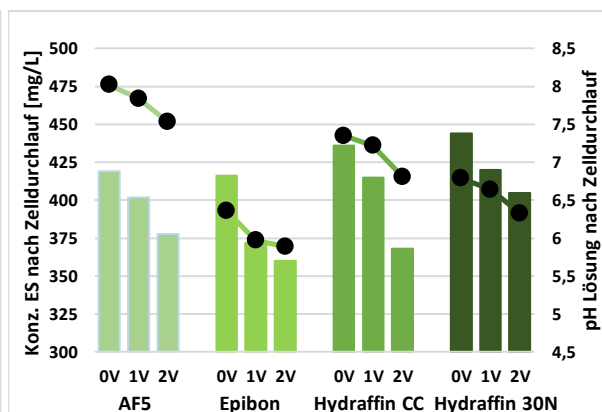


Abbildung 113: Potentialabhängigkeit der Essigsäureadsorption aus neutraler - schwach saurer Lösung an verschiedenen Aktivkohlemustern

[249] Bouhadana [2011], Cohen [2015], Shapira [2016]

[250] Duan [2015]

Es zeigte sich, durch den Einfluss der aufgeprägten Spannung konnte die Ameisen- wie auch Essigsäurekonzentration in Lösung nach einmaligem Zelldurchlauf stärker reduziert werden als in vergleichenden Experimenten ohne Polarisierung der Elektroden.

Zusätzlich ließ sich durch die Wirkung der Klemmenspannung eine Absenkung des pH-Werts der Lösung nach Zelldurchlauf beobachten, ein Hinweis auf den Ablauf einer faradayschen, Protonen generierenden Reaktion. Ob sich im Falle einer Klemmenspannung von 2 V eine Kohlenstoffoxidation und/oder die Wasserelektrolyse dafür verantwortlich zeigte, konnte aufgrund der unbekanntenen Potentialverteilung zwischen Kathode und Anode nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden. Ebenso wenig ließ sich zwischen Potential gesteuerter Elektrosorptionsreaktion des Formiats respektive Acetats und pH getriebener Adsorption differenzieren. Eine Überlagerung beider Effekte war möglich, die Richtung der pH-Änderung im Laufe der Experimente spricht jedoch für eine Dominanz der letzteren Variante.

Untersuchungen bei einem pH-Wert der Ausgangslösungen von circa 2,9 im Falle der Ameisensäure respektive 3,5 bei Essigsäure unter ansonsten im Vergleich zu den Experimenten in schwach saurer Lösung identischen Rahmenbedingungen führten zu den in Abbildung 114 graphisch aufbereiteten Ergebnissen.

Insgesamt wurde aufgrund des reduzierten pH-Werts der Lösungen die Ameisensäure- wie auch die Essigsäurekonzentration stärker reduziert beziehungsweise konnten höhere Beladung erzielt werden als in den Experimenten in schwach saurer Lösung.

Ein unterstützender Einfluss der Polarisierung konnte allerdings nicht festgestellt werden. Aufgrund der pH-Werte der Ausgangslösungen sowie der pH-Werte der Lösungen nach Zelldurchlauf, die im Bereich oder unter dem pK_s -Wert der beiden Carbonsäuren lagen, kann davon ausgegangen werden, dass überwiegend die molekulare Form der Carbonsäure in Kontakt mit der Aktivkohle kam.

Aus den Abbildungen 110 und 111 ist zu entnehmen, dass im Falle der Muster Epibon A und Hydrffin 30N die Ameisensäurekonzentration in Lösung durch Absenken des pH-Wertes nicht unter circa 300 mg/L die Essigsäurekonzentration nicht unter etwa 200 mg/L reduziert werden konnte. Die Adsorptionskapazität der beiden Aktivkohlen unter den herrschenden Bedingungen war erschöpft und konnte auch durch die Potentialeinwirkung nicht weiter gesteigert werden.

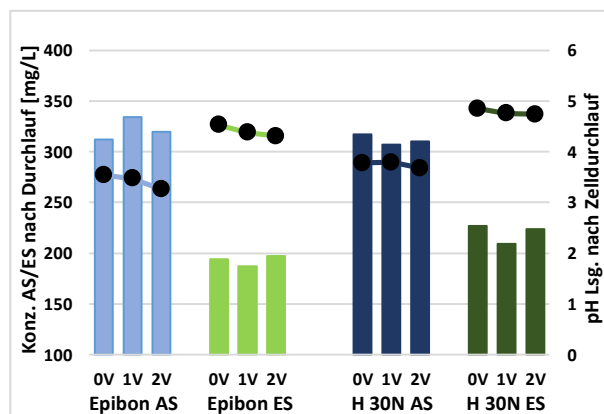


Abbildung 114: Potentialabhängigkeit der Ameisen-/Essigsäureadsorption aus saurer Lösung an verschiedenen Aktivkohlemustern

Wie aus Kapitel 3.6.6. bekannt, stellt die Grevillot Zahl G, definiert als Verhältnis zwischen der charakteristischen Zeit der kapazitiven Aufladung der Partikelelektrode und der idealen Durchbruchzeit, einen wichtigen Einflussfaktor bei Elektrosorptionsreaktionen dar. Die idealen Durchbruchzeiten lassen sich aus den in Kapitel 4.5.2.2. ermittelten

Gleichgewichtsbeladungen mit etwas über 26 min im Falle der Hydraffin CC spezial Kohle und einer Essigsäure haltigen Lösung sowie mit knapp über 10 min bei Epibon A und einer Ameisensäure haltigen Lösung abschätzen.

Die charakteristischen Zeiten der kapazitiven Aufladung können unter Annahme einer spezifischen Kapazität der Aktivkohle von $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ mit knapp 39 min für eine Hydraffin CC spezial befüllte Zelle sowie knapp 23 min im Falle einer Epibon A beladenen Zelle berechnet werden. Man erkennt ein sehr ungünstiges Verhältnis aus charakteristischer Zeit der Aufladung und idealer Durchbruchzeit und somit eine hohe Grevillot Zahl von 1,5 bei Hydraffin CC spezial und sogar deutlich über 2 im Falle von Epibon A als mögliche Ursache einer ineffektiven Elektrosorptionsreaktion.

Das Verhältnis kann durch Reduktion der Durchflussgeschwindigkeit und daraus resultierend einer Verlängerung der Zeitspanne bis zum idealen Durchbruch positiv hin zu kleineren Grevillot Zahlen beeinflusst werden.

Im Rahmen von Studien zur Alterung der Aktivkohle unter Strombelastung wurde der Durchfluss daher auf durchschnittlich $0,465 \text{ ml}/\text{min}$ reduziert.

Das Diagramm in Abbildung 115 repräsentiert die Ameisensäurekonzentration sowie den pH-Wert der in Fraktionen gesammelten Lösung nach Zelldurchlauf.

Anhand der Höhe der Säulen wird eindeutig ersichtlich, mit der bei $+1,2 \text{ V}$ vorpolarisierten Aktivkohle (AS1) ließen sich weitaus höhere Adsorptionsleistungen erzielen, respektive konnte die Ameisensäurekonzentration in Lösung nach Zelldurchlauf deutlich stärker reduziert werden als an mit $-1,2 \text{ V}$ vorpolarisierter Kohle (AS4).

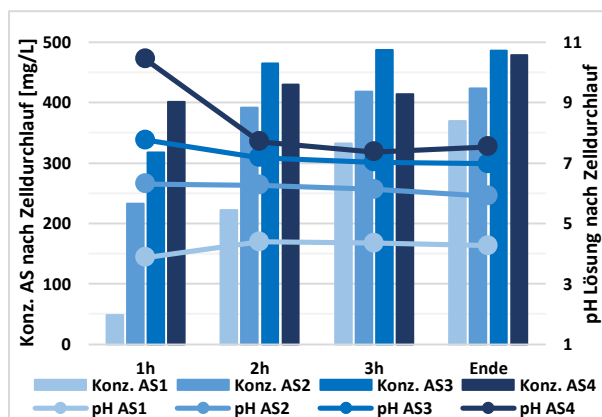


Abbildung 115: Vergleich vorpolarisierte – frische Hydraffin CC Aktivkohle: AS1 vorpolarisiert 50 h/ $+1,2 \text{ V}$ ungewaschen - aktiv polarisiert $+1,2 \text{ V}$; AS2 frisch - aktiv polarisiert $+1,2 \text{ V}$; AS3 frisch - 0 V ; AS4 vorpolarisiert 50 h/ $-1,2 \text{ V}$ ungewaschen - aktiv polarisiert $+1,2 \text{ V}$

Die Adsorptionsleistung der frischen Kohle lag zwischen diesen beiden Werten, wobei sich ein merklicher Unterschied feststellen ließ ob die Adsorption durch das Anlegen einer Klemmenspannung von $+1,2 \text{ V}$ an die Zelle unterstützt (AS2) oder ob die Adsorption ohne aktive Polarisation (AS3) durchgeführt wurde.

Die zusätzlich unter Potentialeinfluss adsorbierte Menge an Ameisensäure konnte in Relation zu Experimenten mit $1,5 \text{ ml}/\text{min}$ Durchflussgeschwindigkeit durch die Reduktion der Geschwindigkeit auf $0,465 \text{ ml}/\text{min}$ nahezu um den Faktor 5 gesteigert werden.

Diese Zunahme kann allein durch die Verlängerung der Kontaktzeit, wie ein Vergleich mit den Experimenten zur Adsorptionskinetik nahe legt, nicht erklärt werden. Allerdings kann auch in diesem Fall nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden, ob die Steigerung der Adsorptionsleistung Ursache einer Potential gesteuerten Elektrosorptionsreaktion in Folge einer reduzierten und somit günstigeren Grevillot Zahl war oder ob der merkliche pH-Unterschied in den Experimenten für die höhere Adsorptionsleistung verantwortlich zeichnete.

In allen vier Experimenten stieg die nach Zelldurchlauf in Lösung verbleibende Ameisensäurekonzentration mit der Zeit an, Ausdruck einer unter den herrschenden Bedingungen sukzessiven Erschöpfung der Kohle. Insgesamt konnten im günstigsten Fall der mit +1,2 V vorpolarisierten Kohle circa 8,94 mg Ameisensäure pro Gramm Aktivkohle adsorbiert werden, im Falle der frischen Kohle lag die Beladung bei aktiver Polarisation während des Adsorptionsexperiments bei 4,60 mg/g.

Eine ähnliche Experimentalreihe wurde mit Essigsäure haltiger 0,1 M NaCl Lösung wiederholt, die graphische Darstellung der Ergebnisse wird in Abbildung 116 veranschaulicht. Die Ergebnisse lassen im Falle der mit +2,5 V vorpolarisierten, ungewaschenen Kohle (ES1) eine gewisse Ähnlichkeit mit den Ergebnissen der vorpolarisierten, ungewaschenen Kohle im Falle der Ameisensäureadsorption erkennen. Die Adsorptionsleistung lag signifikant über den Werten der frischen, nicht mit einem Potential vorbelasteten Kohle, was sich in einer Beladung der Kohle mit 11,18 mg/g im Vergleich zu 5,74 mg/g widerspiegelt.

Die reduzierte Durchflussgeschwindigkeit wirkte sich auch im Falle der Essigsäure positiv auf die Adsorptionsleistung der frischen, aktiv polarisierten Kohle (ES2) im Vergleich zu der im Laufe des Experiments nicht aktiv polarisierten Kohle (ES3) aus. Die Beladung unter Polarisation konnte um knapp das 4-fache in Relation zu den Ergebnissen bei einer Durchflussgeschwindigkeit von 1,5 ml gesteigert werden.

Die Adsorptionsleistung der vorpolarisierten, gewaschenen Kohle (ES4) lag merklich unter dem Niveau der frischen, aktiv mit einer Klemmenspannung von 1,2 V polarisierten.

In Summe konnte trotz aktiver Polarisation eine Beladung von nur 2,86 mg/g erzielt werden, ein ähnlicher Wert wie an nicht aktiv polarisierter, frischer Kohle. Es zeigte sich, die deutlich höhere Beladung der vorpolarisierten Kohle war einzig ein Effekt des niedrigeren pH-Werts, evoziert durch Protonen generierende, faradaysche Reaktionen. Wurde dieser Effekt durch Waschen der Kohle aufgehoben, manifestierte sich der negative Einfluss der anodischen Polarisation in Form einer Alterung, das heißt Oxidation der Kohlenstoffoberfläche.

Zahlreiche Literaturstellen berichten in diesem Zusammenhang von anodischer Kohlenstoffoxidation ab circa 0,8 bis 1 V Klemmenspannung.^[251]

Eine größere Anzahl Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche verringert zum einen die Porenzugänglichkeit aufgrund der Bildung zusätzlicher Wassercluster zum anderen führen saure Oberflächengruppen zu einer stärkeren Repulsion zwischen Aktivkohleoberfläche und Carbonsäureionen.

Bemerkenswerter Weise wirkte die angelegte Klemmenspannung diesem Effekt, anders als im Falle der Elektrosorptionsexperimente an Purechem Ecomite Elektroden in

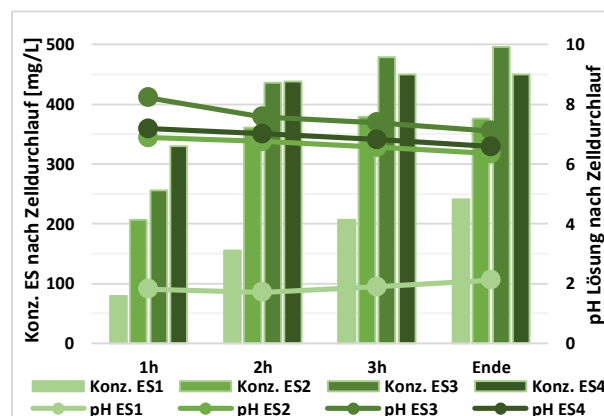


Abbildung 116: Vergleich vorpolarisierte – frische Hydrffin CC spez.: ES1 vorpolarisiert 50 h/+2,5 V ungewaschen - aktiv polarisiert; ES2 frisch - aktiv polarisiert +1,2 V; ES3 frisch – 0 V; ES4 vorpolarisiert 50 h/+1,2 V gewaschen - aktiv polarisiert

basischer Lösung, nicht effektiv durch positive Aufladung der Elektrodenmatrix entgegen. Die Aktivkohleschüttung verhielt sich vergleichbar einer unpolarisierten Kohle in Rührversuchen zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen.

Abbildung 117 demonstriert die unterschiedliche Wirkung anodischer respektive kathodischer Polarisation durch Klemmenspannungen von +1,2 beziehungsweise -1,2 V auf die Essigsäureadsorption an Hydrffin CC spezial Aktivkohle bei einem Zellendurchfluss von circa 1,5 ml/min.

Ausgehend von 2x2 je 100 ml 500 mg Essigsäure enthaltenden 0,1 M NaCl Lösungen mit pH-Werten von 3,49 respektive 6,06 zu Beginn der Experimente konnte in beiden Fällen unter anodischer Polarisation eine stärkere Reduktion der Essigsäurekonzentration in Lösung nach Zelldurchlauf erreicht werden. Unter dem Einfluss des Potentials resultierten zudem erheblich divergierende pH-Werte der Lösungen nach Zelldurchlauf. Die kathodische Polarisation bewirkte durch Protonen verbrauchende Sauerstoffoxidation einen pH-Anstieg während die anodische Polarisation umgekehrt den pH-Wert aufgrund Protonen erzeugender Kohlenstoffoxidation sinken ließ.

Auffällig stark veränderte sich die Adsorptionsleistung in einem recht schmalen pH-Bereich zwischen 5,4 und 7,3. Während in schwach saurer Lösung etwa 2/3 der vorgelegten Essigsäure adsorbiert werden konnte, reduzierte sich der Wert in neutraler Lösung auf gerade noch 20 %.

Die zeitliche Änderung des pH-Werts der Essigsäure haltigen Lösung in der Zelle ist nicht bekannt, aufgrund des Ausgangswertes von 3,49 sowie des Werts nach vollständigem Zelldurchlauf von 5,4 kann jedoch davon ausgegangen werden, dass ein beträchtlicher Teil der Essigsäure als Neutramolekül in Kontakt mit den Aktivkohlepartikeln kam, was als Erklärung für die hohe Adsorptionsleistung angeführt werden kann.

Interessant ist auch ein Vergleich der Adsorptionsleistung bei kathodischer Aufladung der Arbeitselektrode und einem pH-Wert der Ausgangslösung von 3,49 mit der Beladung unter anodischer Aufladung ausgehend von pH 6,06. Während in ersterem Fall zumindest ein Teil der Essigsäure in molekularer Form in Kontakt mit den Aktivkohlepartikeln kam, ist davon auszugehen, dass in letzterem Fall Essigsäure nahezu ausschließlich als negativ geladenes Acetat das Aktivkohlebett in der Filterpressenzelle durchströmte.

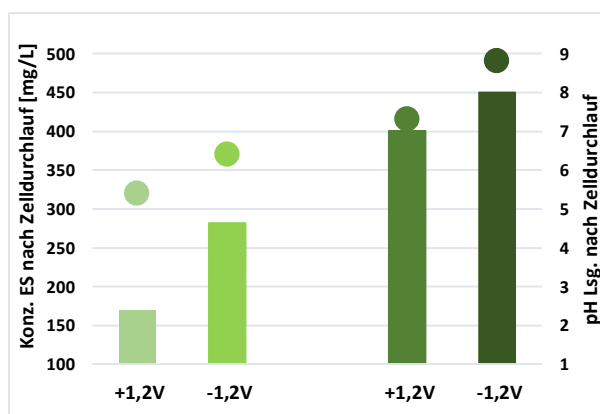


Abbildung 117: Polarisationsabhängige Essigsäureadsorption aus schwach saurer respektive neutraler 0,1 M NaCl Lösung an Hydrffin CC spezial

Diese Überlegungen führen zu dem Ergebnis, die anliegende Klemmenspannung vermochte zwar Einfluss auf den pH-Wert der Lösung zu nehmen, die positive, kapazitive Aufladung der Aktivkohlepartikel schien für die Adsorption jedoch eine untergeordnete Rolle zu spielen. Die Adsorptionsleistung wurde dominiert von der stromlosen Adsorption der neutralen Essigsäure, assistiert oder gestört durch Protonen generierende respektive verbrauchende faradaysche Nebenreaktionen.

Bei kontinuierlicher Prozessführung überlagerten sich wie in den Ausführungen im Rahmen dieses Kapitels bereits diskutiert stromlose Adsorption, Elektrosorption sowie pH-Effekte aufgrund faradayscher Nebenreaktionen. Eine Abschätzung, welchen Beitrag die einzelnen Effekte zu der Gesamtadsorptionsleistung lieferten, ist Indizien gestützt und lässt sich nicht zweifelsfrei bewerkstelligen. Um zumindest den Anteil der stromlosen Adsorption weitestgehend zu eliminieren, sollen Experimente mit diskontinuierlicher Prozessführung die Situation erhellen.

4.5.2. Diskontinuierliche Prozessführung

4.5.2.1. pH-Abhängigkeit der Adsorption

Abbildung 118 demonstriert die stromlose, pH abhängige Ameisensäure- respektive Essigsäureadsorption aus 0,1 M NaCl Lösung an Epibon A sowie Hydrffin CC spezial Aktivkohle in Filterpressenzellen bei diskontinuierlicher Prozessführung nach 24 h. Qualitativ lassen sich große Übereinstimmungen mit Ergebnissen aus vorangegangenen Kapiteln erkennen. Im sauren pH-Bereich wurde eine signifikant höhere Ameisen- beziehungsweise Essigsäureadsorptionsleistung erzielt respektive die Konzentration in Lösung deutlicher reduziert als in basischer Lösung. Zudem konnte an beiden Kohlenmustern aus saurer und schwach saurer Lösung mehr Essigsäure als Ameisensäure adsorbiert werden, wobei der Unterschied im Falle der Epibon A Aktivkohle weniger deutlich ausfiel. Ein quantitativer Vergleich der Muster hinsichtlich der Beladung pro Gramm gestaltet sich aufgrund der Restriktion unterschiedlicher Dichten und daraus resultierend verschiedener Aktivkohlemassen in den Filterkammern, das Füllgewicht lag im Falle der Hydrffin CC spezial Kohle bei 3,0 g, wohingegen die Kammern 2,2 g Epibon A aufnahmen, als schwierig.

Ein Vergleich mit im Rahmen des Kapitels 4.2.1. registrierten Gleichgewichtsbeladungen lässt unter der einschränkenden Berücksichtigung abweichender Stoffmengenrelationen und nicht vollständig identischer pH-Werte ähnliche Adsorptionsleistungen der Aktivkohle in Filterpressenzellen und Rührversuchen erkennen.

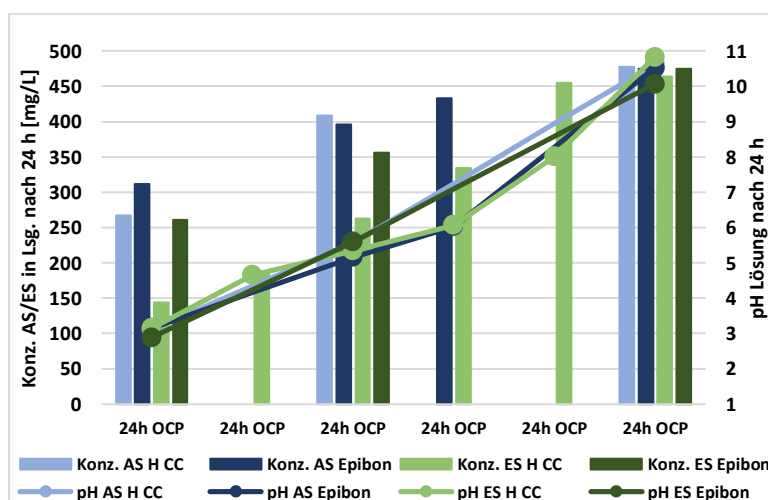


Abbildung 118: pH-Abhängigkeit der stromlosen Adsorption von Ameisen- respektive Essigsäure an Epibon A sowie Hydrffin CC spezial(H CC)

4.5.2.2. Potentialabhängigkeit der Adsorption/Desorption

Die Ergebnisse dreier, unabhängiger Elektrosorptions-/Desorptionsexperimente mit Ameisensäure aus schwach saurer 0,1 M NaCl Lösung an Epibon A Aktivkohle unter diskontinuierlicher Prozessführung zeigt Abbildung 119. Im Rückgriff auf die kinetischen Untersuchungen aus Kapitel 4.2.2. kann nach 24 h von einem Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption ausgegangen werden, so dass in den folgenden Zyklen der wahre Einfluss der Polarisation auf die Adsorptions- respektive Desorptionsleistung losgelöst von der stromlosen Adsorption studiert werden konnte.

In allen drei Einzelexperimenten ließ sich eine zyklische, Potential abhängige Änderung der Ameisensäurekonzentration in Lösung feststellen. Unter 1-stündiger anodischer Polarisation mit einer Klemmenspannung von +1,2 V nahm die Konzentration ab, respektive die Beladung der Kohle zu, unter kathodischer Polarisation mit -0,5 V wurde Ameisensäure desorbiert, die Konzentration in Lösung stieg.

Im Gegensatz zu Studien zur kapazitiven Deionisation in Kapitel 4.4. mit im Wesentlichen gut reproduzierbaren Ergebnissen waren die Konzentrationsänderungen erheblichen Schwankungen zwischen den Einzelexperimenten unterworfen. Zusätzlich zu den divergierenden Adsorptions-/Desorptionsleistungen wurden pH-Verschiebungen uneinheitlichen Ausmaßes detektiert, wobei hohe Adsorptions-/Desorptionsleistungen mit stärkeren pH-Verschiebungen koinzidierten, während man geringe pH-Verschiebungen in Zusammenhang mit niedrigen Adsorptions-/Desorptionsleistungen beobachten konnte. Der pH-Wert sank dabei unter anodischer und stieg bei kathodischer Polarisation, Hinweise auf H^+ erzeugende, anodische Kohlenstoffoxidation sowie H^+ verbrauchende, kathodische Sauerstoffreduktion. Die pH-Verschiebung erfolgte entgegen der Richtung innerhalb 15 minütiger anodischer respektive kathodischer Halbzyklen im Rahmen der kapazitiven Deionisation nach Umstellung der Regenerationsprozedur.

Es wäre nun theoretisch denkbar, dass Protonen generierende beziehungsweise verbrauchende faradaysche Reaktionen über die den pH in entgegengesetzte Richtung dirigierende kapazitive Elektrosorption/Desorption dominierten (Einzelheiten dazu siehe Kapitel 4.4.1.3.), doch lassen die in Abbildung 120 visualisierten geringen Ströme, beziehungsweise geflossenen Ladungsmengen eher die Schlussfolgerung zu, die Ab- und Zunahme der Aktivkohlebeladung verlief überwiegend motiviert durch die pH-respektive daraus resultierend Gleichgewichtsverschiebung zwischen molekularer und ionischer Form und weniger aufgrund Potential gesteuerter Elektrosorption.

Auffällig sind insbesondere die im Vergleich mit den Experimenten zur kapazitiven Deionisation sehr niedrigen durch kapazitive Umladung der Doppelschicht geprägten Stromspitzen zu Beginn der anodischen beziehungsweise kathodischen Halbzyklen direkt nach Potentialänderung. Im Gegensatz dazu bewegten sich die Restströme am Ende der Halbzyklen auf vergleichbarem Niveau (siehe hierzu Abbildung AA53 im Anhang).

Die durchschnittlich in allen sechs Einzelexperimenten (die Beschreibung der darin erfassten Untersuchungen mit Essigsäure erfolgt im Anschluss) innerhalb 1 stündiger anodischer Halbzyklen geflossene Ladung lag mit 28,6 C in etwa auf dem Niveau der Studien an CDI Zellen nach und deutlich unter den innerhalb 15 minütiger, anodischer Zyklen bei einem Potential von +0,8 V vs RHE registrierten Werten von durchschnittlich

84,1 C vor Umstellung der Regenerationsprozedur.

Mit in der Literatur überlieferten Kapazitäten von im Mittel $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, ergeben sich unter Berücksichtigung der BET Oberflächen für Epibon A und Hydrffin CC spezial massenspezifische Kapazitäten von 113,6 beziehungsweise 141,5 F/g. Setzt man diese Zahlenwerte in Relation mit der im Verlauf der anodischen Polarisation geflossenen Ladungsmenge wird deutlich, dass, abzüglich des Stromkonsums durch faradaysche Kohlenstoffoxidation, nur ein sehr kleiner Teil der elektrolytischen Doppelschicht an der Frontseite des Betts im Verlauf der 1-stündigen Polarisationshalbzyklen kapazitiv auf- respektive umgeladen wurde, eine Beteiligung des gesamten Aktivkohlebetts an der Elektrosorptionsreaktion kann ausgeschlossen werden.

Die Schwankungen zwischen den Einzelerperimenten war überdies beträchtlich, im Falle der drei Studien mit Ameisensäure wurde eine Spanne der durchschnittlich im Laufe der anodischen Zyklen geflossenen Ladungen von 17,3 bis 46,7 C registriert. Die Ursache der erheblichen Abweichungen der Ströme respektive Ladungsmengen und daraus resultierend pH-Verschiebungen sowie in Konsequenz Adsorptionsleistungen ist in der manuellen, nicht reproduzierbaren Packung der Filterkammern zu suchen.

Zumindest zu Beginn der Polarisationszyklen herrschte neben der inhomogenen Potentialverteilung innerhalb des Aktivkohlebetts zusätzlich ein Potentialgradient zwischen Kornoberfläche und Korninnerem, so dass die faradaysche Kohlenstoffoxidation überwiegend auf die äußere Oberfläche und die Makroporen beschränkt blieb.

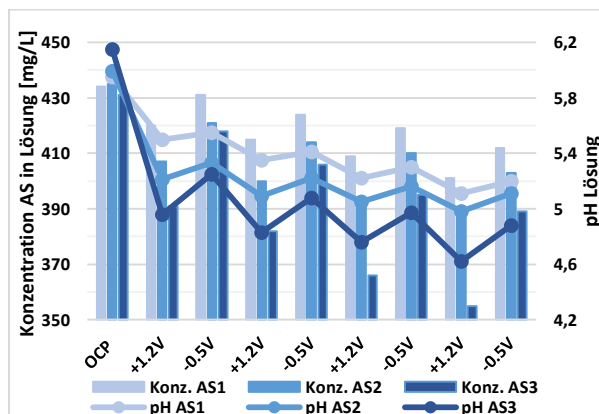


Abbildung 119: Potentialgesteuerte Ameisensäureadsorption/-desorption an Epibon A aus 0,1 M NaCl Lösung

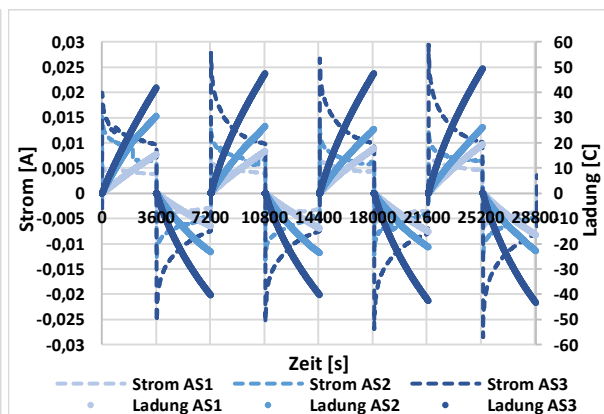


Abbildung 120: Strom/Zeit- respektive Ladung/Zeit Verlauf der Potential gesteuerten Ameisensäureadsorption/-desorption an Epibon A

Zusätzliche Experimente in diskontinuierlicher Prozessführung an alternativen Kohlenmustern aus 0,1 M NaCl sowie 0,1 M NaH_2PO_4 Lösung zur Verdeutlichung der packungsbedingten Varianz der Adsorptions-/Desorptionsleistungen finden sich im Anhang unter AA63 – AA66.

Signifikante Unterschiede im Strom- respektive Ladungsfluss zwischen Experimenten in reiner 0,1 M NaCl Lösung und Experimenten mit Ameisen- beziehungsweise Essigsäure haltiger 0,1 M NaCl Lösung konnten in Aktivkohle beladenen Zellen nicht verzeichnet werden. Die entsprechenden Strom/Zeit beziehungsweise Ladung/Zeit Kurven in reiner 0,1 M NaCl Lösung finden sich im Anhang unter AA67 und AA68.

Die im Laufe eines Experiments in den anodischen Halbzyklen geflossene Ladungsmenge einer mit Aktivkohle befüllten Filterpressenzelle übertraf den Wert einer leeren Zelle (siehe Abbildung AA69) maximal um den Faktor 21,4, bezogen auf den Durchschnitt aller sechs Einzelexperimente sogar nur um den Faktor 13,1. Eingedenk der enormen inneren Oberfläche der granulierten Aktivkohle im Vergleich zu einer 2-dimensionalen Graphitelektrode eine eher mäßige Steigerungsrate.

Tabelle 28 fasst die Zahlenwerte der durchschnittlichen Adsorptions-/Desorptionsleistungen der drei Experimente mit Ameisensäure, sowie die aus den korrespondierenden Ladungsmengen berechneten Effizienzen zusammen. Die absolute Adsorptions-/Desorptionsleistung lag dabei abgesehen von dem Experiment AS3 unterhalb der im Rahmen der kapazitiven Deionisation innerhalb 15 minütiger Halbzyklen bei +0,8/+0,1 V gegen RHE vor Umstellung der Regenerationsprozedur erzielten Werte, die Ladungseffizienz hingegen deutlich darüber. Mutmaßlich machte sich hierbei entweder ein bereits in Kapitel 4.4.1.3. diskutierter, effektiver Chlorid Formiat Austausch aufgrund der längeren Zyklendauer positiv bemerkbar oder, um obige Aussage aufzugreifen, es fand keine beziehungsweise kaum echte Elektrosorption statt und die Adsorptionsleistung wurde hauptsächlich durch die pH-Verschiebung beeinflusst mit wesentlich geringerer Konkurrenz zwischen Chloridionen und Ameisensäuremolekülen.

Tabelle 28: Durchschnittliche Ameisensäureadsorptions-/desorptionsleistung pro Zyklus, Ladungseffizienz

	AS1		AS2		AS3	
	Ads.	Des.	Ads.	Des.	Ads.	Des.
Leistung mg/HZ	1,575	1,025	2,225	1,475	3,9	2,825
Effizienz Λ [%]	14,63	11,11	13,11	10,31	13,41	10,79

Abbildung 121 veranschaulicht die Ergebnisse der drei bereits erwähnten Elektrosorptions-/Desorptionsexperimente mit Essigsäure aus schwach saurer 0,1 M NaCl Lösung an Hydriffin CC spezial Aktivkohle unter diskontinuierlicher Prozessführung.

Ausgehend von einem bekanntermaßen niedrigeren Konzentrationslevel an Essigsäure nach 24 stündiger stromloser Adsorption, konnte übereinstimmend mit den in Abbildung 119 präsentierten Ergebnissen eine zyklische Adsorption/Desorption in Abhängigkeit von der anliegenden Klemmenspannung realisiert werden. Klammert man das Experiment AS3 von der Betrachtung aus, wurden innerhalb der anodischen Halbzyklen vergleichbare Adsorptionsleistungen mit Ameisensäure und Essigsäure erzielt.

Die zyklischen pH-Verschiebungen hin zu leicht saureren Werten unter anodischer Polarisation sowie basischeren Werten bei -0,5 V Klemmenspannung fielen bei ähnlichen Ladungsflüssen (vergleiche hierzu die Abbildungen 120 und 122) moderater aus als im Rahmen der Studien mit Ameisensäure, eventuell Ergebnis der leicht puffernden Wirkung des Essigsäure/Acetat Gemischs. Zudem ließ sich im Laufe der Experimente eine stärkere Drift der pH-Werte in den sauren Bereich beobachten, die das System hin zu höheren Adsorptions- und niedrigeren Desorptionsleistungen verschob.

Es konnten trotz höherer Aktivkohlemasse pro Filterkammer sowie einer größeren innerer Oberfläche im Falle Hydrffin CC spezial befüllter Zellen im Durchschnitt im Vergleich zu Epibon A keine höheren Ströme registriert werden, wie es eigentlich bei einer Umladung der gesamten elektrolytischen Doppelschicht zu erwarten gewesen wäre. Die sehr ähnlichen Ladungsmengen in den Experimenten ES1 und ES2 sowie dadurch bedingt pH-Änderung und in letzter Konsequenz Adsorptions-/Desorptionsleistungen waren mehr dem Zufall einer ähnlichen Packung der Filterkammern geschuldet und weniger Ergebnis insgesamt reproduzierbarer Experimente.

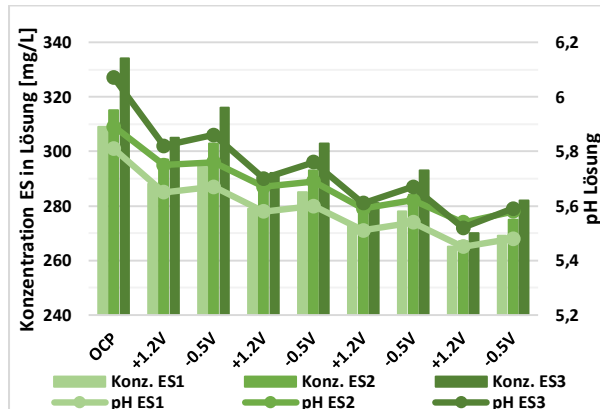


Abbildung 121: Potential gesteuerte Essigsäureadsorption/-desorption an Hydrffin CC spezial aus 0,1 M NaCl Lösung

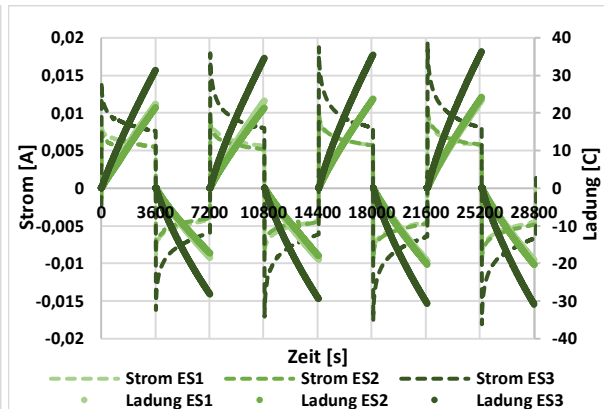


Abbildung 122: Strom/Zeit- respektive Ladung/Zeit Verlauf der Potential gesteuerten Essigsäureadsorption/-desorption an Hydrffin CC spezial

Die bereits erwähnte pH-Verschiebung in Richtung saurerer Werte im Verlauf der Experimente zeigt sich in den in Tabelle 29 ausgewiesenen absoluten, durchschnittlichen Desorptionsleistungen sowie Desorptionseffizienzen, die merklich unter den vergleichbaren Werten der Ameisensäureadsorption lagen.

Die Adsorptionseffizienzen bewegten sich ebenfalls unter dem Niveau der für die Ameisensäureadsorption ermittelten Werte. Pro Coulomb umgesetzter Ladung konnte eine geringere Menge Essigsäure adsorbiert werden obwohl Essigsäure, wie im Rahmen der Experimente zur kapazitiven Deionisation sowie Kohlenstoff-Pulver-Elektroden gezeigt werden konnte, einen Selektionsvorteil gegenüber der Ameisensäure besitzt.

Die stärkere pH-Verschiebung der Ameisensäure haltigen Lösung während anodischer beziehungsweise kathodischer Polarisation bewirkte bei ähnlichem Ladungsfluss eine höhere Ameisensäureadsorptions-/desorptionsleistung.

In Kombination mit der pH beeinflussten Desorptionseffizienz ergaben sich zwei weitere Hinweise auf das Vorliegen einer nahezu ausschließlich pH kontrollierten Adsorption/Desorption in den Filterpressenzellen mit 3-dimensionalen Aktivkohlefestbetten.

Tabelle 29: Durchschnittliche Ameisensäureadsorptions-/desorptionsleistung pro Zyklus, Ladungseffizienz

	ES1		ES2		ES3	
	Ads.	Des.	Ads.	Des.	Ads.	Des.
Leistung mg/HZ	1,55	0,55	1,675	0,675	2,30	1,15
Effizienz Λ [%]	10,76	4,58	11,88	5,62	10,71	6,11

4.5.3. Filterpressenzelle mit variabler Schichtdicke

In Abbildung 123 wird die Strom-/Potential Kurve eines zykovoltammetrischen Experiments mit 5 mM $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ Lösung an einer Filterpressenzelle ohne Aktivkohlefüllung dargestellt. Ein Spektrum mit etwas enger gewähltem Potentialfenster findet sich im Anhang unter AA70.

Deutlich zu erkennen sind in Übereinstimmung mit den Spektren an Kohlenstoff-Pulver-Elektroden (siehe Abb. 69 & 70) die beiden Stromspitzen im anodischen sowie kathodischen Teilast mit einem reversiblen Potential von circa 0,22 V gegen die Ag/AgCl Referenzelektrode, charakteristisch für die Redoxreaktion des Kaliumhexacyanoferrats sowie der Stromanstieg an den Rändern des Potentialfensters aufgrund anodischer Wasserelektrolyse und kathodischer Reduktion gelösten Sauerstoffs. Da der Oxidationsstrom des $K_4[Fe(CN)_6]$ in einem weitaus größeren Potentialbereich unbeeinflusst von störenden Einflüssen faradayscher Nebenreaktionen blieb als der Reduktionsstrom des $K_3[Fe(CN)_6]$, wurde die Oxidationsreaktion des Fe(II) zu Fe(III) für die folgenden chronoamperometrischen Experimente ausgewählt.

Den Strom-/Zeit Verlauf einer typischen chronoamperometrischen Messung hier am Beispiel einer mit Epibon A befüllten Zelle mit einer Kammerhöhe/Schichtdicke von 5 mm zeigt Abbildung 124. Die Einstellzeit einer konstanten Diffusionsschichtdicke vor der Elektrodenoberfläche und daraus resultierend eines zeitlich invarianten Stroms erschien deutlich langsamer als von Hamann und Vielstich für den Fall konvektiver Diffusion angegeben. Verantwortlich ist die erheblich reduzierte Diffusionsgeschwindigkeit in den (Mikro-)Poren der Aktivkohle. Desweiteren wurde eine signifikante Potentialabhängigkeit der Stromantwort registriert. Der Reaktionsumsatz und damit korrespondierend die effektive Betthöhe konnte durch Erhöhung des anliegenden Potentials gesteigert werden.^[252]

Die entgegen der Situation an einer planaren Elektrode, an der der Reaktionsumsatz bei hinreichend hoher Überspannung durch Erhöhung des Potentials nicht gesteigert werden kann (vergleiche dazu die Ausführungen in Kapitel 3.4.6.), wies die messbare Potentialabhängigkeit der Ströme einer Aktivkohle-Festbett-Elektrode auf eine inhomogene Potentialverteilung innerhalb des Betts hin.^[253]

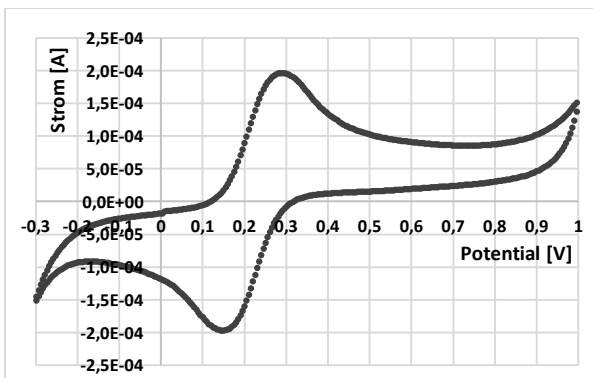


Abbildung 123: Zyklovoltammogramm einer 5 mM $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ Lösung an Graphit Elektroden

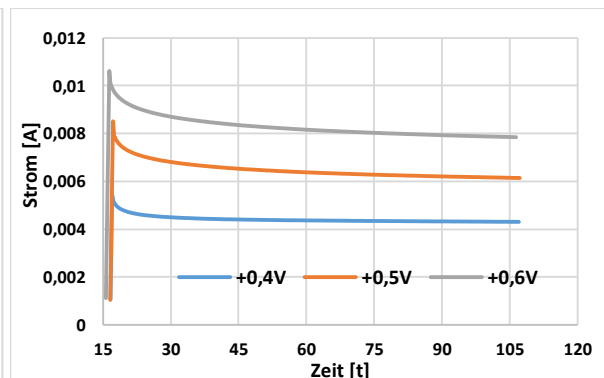


Abbildung 124: Chronoamperometrische Strom/Zeit Kurven bei Potentialen von 0,4, 0,5 und 0,6 V vs Ag/AgCl in Epibon A befüllter Zelle mit Schichtdicke 5 mm

[252] Kreysa [1976]

[253] Fleischmann [1971], Wang [1982]

Eine zusätzliche Graphik chronoamperometrischer Strom-/Zeit Kurven aufgenommen an einer 15 mm Schicht Hydraffin CC spezial findet sich im Anhang unter AA71.

Die Diagramme in den Abbildungen 125 und 126 fassen die Ergebnisse aller chronoamperometrischen Experimente mit den Mustern Hydraffin CC spezial sowie Epibon A in der Filterpressenzelle mit variabler Schichtdicke zusammen.

Jeder Datenpunkt steht dabei für die in einem unabhängigen Einzelexperiment nach 90 s erhaltene schichtdickenabhängige Stromantwort der $K_4[Fe(CN)_6]$ Oxidationsreaktion bei 0,4 V gegen eine Ag/AgCl Referenzelektrode. Die Varianz der Ergebnisse innerhalb einer Messreihe mit gleicher Kammerhöhe/Schichtdicke war groß, eine einheitliche, reproduzierbare Stromantwort konnte in keiner Messreihe erreicht werden.

Die Ursache der Abweichungen ist zu suchen in der manuellen Befüllung der Zelle. Niedrige Stromantworten wurden erzielt bei einer zufälligen Schüttung innerhalb der Kammern, hohe Stromantworten durch kontrollierte Befüllung, bei der die einzelnen Aktivkohlepartikel möglichst passgenau in die Kammer gelegt wurden, um eine große Kontaktfläche sowie ein geringe Bettporosität zu erzielen. Darüber hinaus kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich mitunter konstruktionsbedingt Strömungskanäle innerhalb des Festbetts ausbildeten, die einer vollständigen Betausnutzung entgegenstanden.

Eine Abhängigkeit der Stromhöhe von der Schichtdicke konnte nicht festgestellt werden, was die Schlussfolgerung erlaubt, nur ein kleiner Teil des Betts mit einer Dicke < 2,5 mm war elektrochemisch aktiv und an der Oxidation des Fe(II) zu Fe(III) beteiligt.

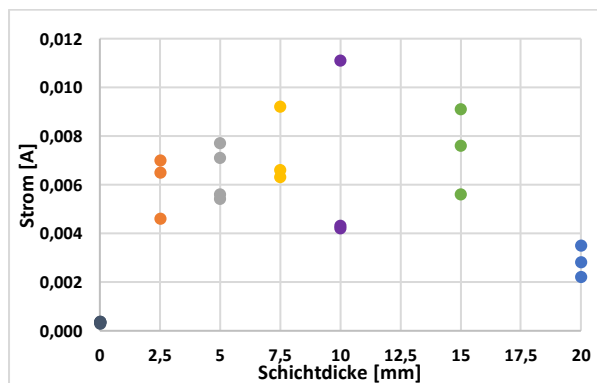


Abbildung 125: Schichtdicken abhängige Stromantwort der mit Hydraffin CC spezial befüllten Filterpressenzelle

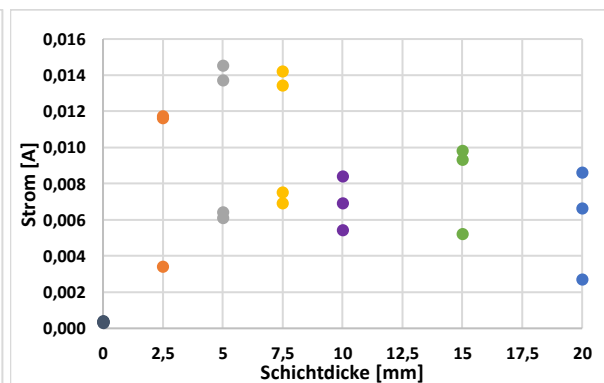


Abbildung 126: Schichtdicken abhängige Stromantwort der mit Epibon A befüllten Filterpressenzelle

Die durchschnittliche Stromantwort der leeren Zelle betrug 0,334 mA.

In einer Hydraffin CC spezial befüllten Zelle konnte eine maximale Stromantwort von 11,1 mA registriert werden. Dies entspricht einer theoretisch um das 45,1-fache vergrößerten Elektrodenoberfläche, wobei berücksichtigt werden muss, dass dem faradayschen Fe(II)-Oxidationsstrom ein kapazitiver Grundstrom der Chloridelektrosorption unterlagert war. Aufgrund der hohen Mobilität des Chloridions, sowie in Anbetracht der nach 90s nahezu invarianten Stromantwort kann jedoch davon ausgegangen werden, dass der faradaysche Oxidationsstrom über den Stromfluss durch kapazitive Umladung der Doppelschicht dominierte.

In einer Epibon A befüllten Zelle wurde eine maximale Stromantwort von 14,5 mA erzielt, gleichbedeutend mit einer um das 68,2-fach gesteigerten theoretischen Elektrodenfläche. Die Filterpressenzelle mit 10 mm Kammerhöhe/Schichtdicke fasste durchschnittlich 0,537 g Hydriffin CC spezial sowie 0,394 g Epibon A.

Legt man die Ergebnisse der BET Messungen zu Grunde, resultierte im Falle der Hydriffin CC spezial Partikel eine theoretisch Oberfläche von circa 760 m², für Epibon A entsprechend 448 m². Verglichen mit der Grundfläche der Ableitungselektrode von 1,131 cm² erkennt man, dass nur ein winziger Bruchteil der theoretisch zur Verfügung stehenden Partikeloberfläche elektrochemisch genutzt wurde.

Da die Leitfähigkeit des Aktivkohlefestbetts unter Druck in der Filterpressenzelle ($\sim 5 \text{ S/cm}$) \gg als die Leitfähigkeit einer 1 M NaCl Lösung mit 5 mM K₄[Fe(CN)₆] (0,085 S/cm) war, lag die für die elektrochemische Reaktion günstige große Potentialdifferenz zwischen den beiden Phasen an der Stirnseite des Betts in Richtung Gegenelektrode an, so dass nur eine dünne Schicht des Aktivkohlebetts in unmittelbarer Nähe zu der Referenzelektrode elektrochemisch aktiv war, weite Teile im hinteren Bereich des Betts in Richtung der Ableitungselektrode blieben ungenutzt.

Mittels der in Kapitel 3.6.6. vorgestellten Formel $x_{\max} = \frac{2\kappa_{\text{EL}}\Delta\varphi}{A_{\text{P}}i_{\text{eff}}}$ lässt sich die maximal nutzbare Bettlänge x_{\max} mit $\kappa_{\text{EL}} = 85 \text{ mS/cm}$, $\Delta\varphi = 0,4 \text{ V}$, $A_{\text{P}} = 7,075 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ und $i_{\text{eff}} = 10 \text{ mA/cm}^2$ zu 9,8 μm berechnen.

In der Literatur werden effektive Bettlängen bei Verwendung glatter Metall- oder (beschichteter) Graphitkugeln in einem Bereich um 1 cm genannt.^[254]

Abbildung 127 präsentiert die Ergebnisse zweier Messreihen mit magnetischen Partikeln bei einer Kammerhöhe/Schichtdicke der Filterpressenzelle von 5 respektive 10 mm. Die erzielte Steigerung der Stromantwort fiel wesentlich geringer aus im Vergleich zu den Ergebnissen einer mit granulierter Aktivkohle befüllten Zelle. Die Ursache lag dabei eindeutig in der Qualität der magnetischen Partikel, diese quollen bei Lagerung in 1 M NaCl Lösung erheblich auf und nahmen eine gallertartige Konsistenz an (siehe Abb. 128). Unter Druck sowie dem Einfluss des Flüssigkeitsstroms in der Filterpressenzelle zerfielen zahlreiche Partikel teilweise oder sogar vollständig, so dass die Ergebnisse im Allgemeinen nur geringe Aussagekraft besitzen.

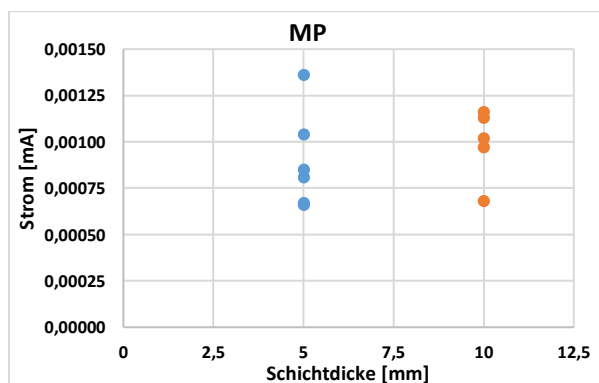


Abbildung 127: Schichtdicken abhängige Stromantwort der mit magnetischen Partikeln befüllten Filterpressenzelle



Abbildung 128: Quellung der magnetischen Partikel in Lösung

4.6. Elektrochemische Modifikation der Aktivkohlen

Veränderungen der Kohlenstoffoberfläche von Hydrffin mod Aktivkohle sowie der Purechem Ecomite Elektrode unter Strombelastung werden in den Abbildungen 129 und 130 dargestellt.

Entgegen der unter 3.8. beschriebenen Prozedur zur Modifikation der Hydrffin mod Kohle wurde die Purechem Ecomite Elektrode im Anschluss an Adsorptions-/Desorptionsexperimente mit zumeist 15 min Polarisationszyklen auf +1,2/0 oder -0,2 V respektive +0,8/+0,1V gegen eine Wasserstoff Referenzelektrode untersucht.

Die blauen Säulen repräsentieren das Verhältnis zwischen mono- respektive bioxygeniertem Kohlenstoff des Phenyl- respektive Carbonyl- sowie des Carboxyl-Typs (C_{Ox}) und nicht oxidiertem, sp^2 hybridisierten Kohlenstoff mit graphitischem Charakter (C_n). Die orangenen Säulen spiegeln die Relation zwischen der Summe aus oxigeniertem Kohlenstoff sowie dem gesamten Sauerstoffanteil der Oberfläche ($C_{Ox} + O_{tot}$) und dem nicht oxidierten Kohlenstoff (C_n) wider.

Vergleicht man zunächst die unbehandelten Materialien, so wird der erheblich höhere Sauerstoffanteil der Purechem Elektrode deutlich, Hinweis auf eine gute Benetzbarkeit der Oberfläche.

Sowohl bei Hydrffin mod Aktivkohle als auch bei der Purechem Ecomite Elektrode stieg der Anteil des oxigenierten Kohlenstoffs unter Strombelastung signifikant an. Eine differenziertere Analyse zeigte, dass unabhängig von dem gewählten Polarisationspotential im Falle der Purechem Ecomite Elektroden nahezu ausschließlich monooxygenierter Kohlenstoff des Phenyl- respektive Carbonyl-Typs entstand.

Bei der Potential belasteten Hydrffin mod Kohle dominierte ebenfalls die Zunahme monooxygenierten Kohlenstoffs, doch wurde hier ebenso ein kleiner Anteil bioxygenierten Kohlenstoffs des Carboxyl-Typs generiert.

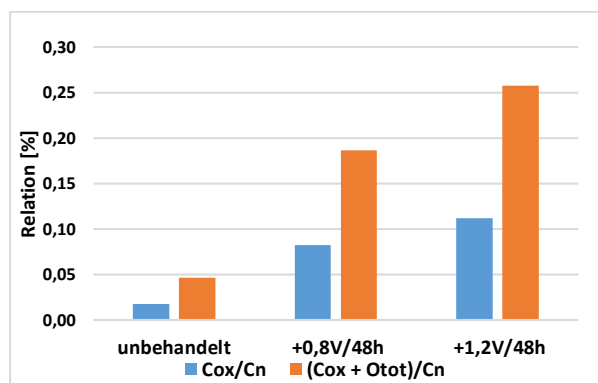


Abbildung 129: Hydrffin mod, Veränderung des Anteils oxidierten Kohlenstoffs C_{Ox} respektive Sauerstoffs O_{tot} auf der Oberfläche unter Strombelastung

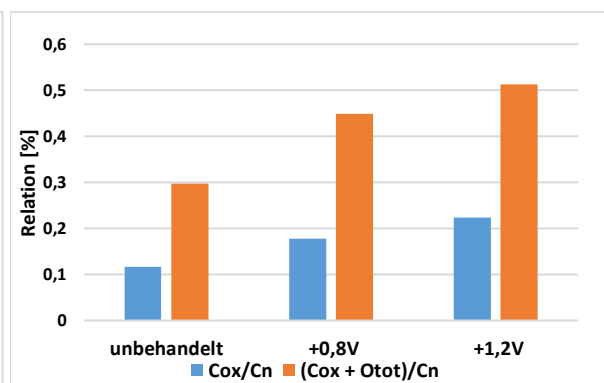


Abbildung 130: Purechem Ecomite, Veränderung des Anteils oxidierten Kohlenstoffs C_{Ox} respektive Sauerstoffs O_{tot} auf der Oberfläche unter Strombelastung

Eine mögliche Ursache für die Unterschiede ist die Zeitdauer der Strom-Expositionierung beider Materialien. Während die Summe aller Adsorptionszyklen bei anodischen Potentialen im Falle der Purechem Ecomite Elektrode nur einige Stunden betrug, wurde die Hydrffin mod Aktivkohle über einen wesentlich längeren Zeitraum von 48 h mit

einem Potential belastet. Eventuell bildeten sich dabei zunächst funktionelle Gruppen des Phenyl-, respektive Carbonyl-Typs, die im weiteren Verlauf teilweise zu Gruppen des Carboxyl-Typs hochoxidiert wurden.^[255]

Im Laufe der 48 stündigen Polarisierung der Aktivkohle auf +0,8 respektive +1,2 V in der Filterpressenzelle konnte kein CO₂ chemisch durch Fällung von BaCO₃ aus Barytwasser nachgewiesen werden, eine merkliche Degradation der Kohlenstoffmatrix im Laufe der elektrochemischen Experimente kann somit weitestgehend ausgeschlossen werden.

Die Ergebnisse lassen sich zusammenfassen, durch Strombelastung unter milden Potentialen erfolgte kein Abbrand der Kohlenstoffmatrix im größeren Umfang, gleichwohl wurden reaktive Zentren der Graphenschichten elektrochemisch oxidiert.

Die kathodische Polarisierung einer Hydrarffin CC spezial Kohle in der Filterpressenzelle über 72 h bei einem Potential von -2,5 V gegen Ag/AgCl führte entgegen der Erwartung nicht zu einer Reduktion des Anteils funktioneller Sauerstoffgruppen, sondern zu einer Zunahme des Anteils sowohl mono- als auch bioxygenierten Kohlenstoffs. Offenbar dominierte die Oxidation mittels elektrochemisch generierten Wasserstoffperoxids über die direkte kathodische Reduktion des Kohlenstoffs.^[256]

4.7. Magnetisch stabilisierter Wirbelbettreaktor

Der spezifische Widerstand eines Festbetts trockener, magnetischer Partikel auf Basis der Kuraray Aktivkohle betrug etwa 0,5 Ωm, im Vergleich dazu liegt der spezifische Widerstand eines Festbetts granulierter Aktivkohle bei circa 0,05 Ωm.^[257]

Der spezifische Widerstand eines nicht stabilisierten, fluidisierten Betts magnetischer Partikel belief sich bei einem Zelldurchfluss von 1 ml/min auf 336 respektive 345 Ωm bei 2 ml/min. Mit magnetischer Stabilisierung (20 mT) konnte der spezifische Widerstand auf 285 respektive 326 Ωm reduziert werden.

Bereits unter mäßiger Expansion des Partikelbetts von gerade einmal 9 % bei einem Fluss von 1 ml/min respektive 16 % bei 2 ml/min stieg der Widerstand demnach im Vergleich zu einer kompakten Schüttung aufgrund der schlechteren Kontaktierung der Partikel sehr stark an^[258], so dass im Gegensatz zu den Verhältnissen in einer Filterpressenzelle galt: Leitfähigkeit Wirbelbett << Leitfähigkeit 1 M NaCl Lösung mit 5 mM K₄[Fe(CN)₆]

Die für die elektrochemische Reaktion günstige große Potentialdifferenz zwischen den beiden Phasen lag somit an der der Gegenelektrode abgewandten Seite an.

Die Mittelwerte des bei der Oxidation des K₄[Fe(CN)₆] in jeweils drei unabhängigen chronoamperometrischen Messungen bei Potentialen von +0,4 V respektive +0,6 V gegen Ag/AgCl in leerem respektive mit 3 g Partikeln befülltem Reaktor ohne sowie mit magnetischer Stabilisierung detektierten Stroms sind in Tabelle 30 aufgelistet.

[255] Berenguer [2012], Gineys [2017], Tabti [2014]

[256] Bayram [2010, 2011], Berenguer [2009], Yoon [2011]

[257] Bán [1998], Barroso-Bogeat [2014], Eisinger [1990]

[258] Tschöpe [2020, 2020]

4. Ergebnisse – Magnetisch stabilisierter Wirbelbettreaktor

Tabelle 30: Aus je drei Einzelmessungen bei unterschiedlichen Reaktor Betriebsmodi gemittelte Stromantwort sowie die daraus abgeleitete Zunahme der effektiven Elektrodenfläche

	0 g Partikel	3 g Partikel, 0 T	3 g Partikel, 20 mT
+0,4 V	1,232 mA	3,161 mA	3,636 mA
Steigerung A_{eff} [%]		269	313
+0,6 V	1,245 mA	3,545 mA	4,379 mA
Steigerung A_{eff} [%]		301	380

Die Stromantwort der Oxidationsreaktion des Fe(II) erwies sich bei Beladung des Reaktors mit 3 g magnetischen Partikeln als höher im Vergleich zu einem leeren Reaktor. Die aktive Elektrodenfläche wuchs bei einem anliegenden Potential von +0,4 V gegen Ag/AgCl circa um das 2,7-fache an. Eine weitere Steigerung der aktiven Elektrodenfläche auf den ungefähr 3,1-fachen Wert des leeren Reaktors wurde durch Stabilisierung der Partikel über das externe Magnetfeld (20 mT) erreicht.

Bei einem Potential von +0,6 V konnte ein höherer Stoffumsatz respektive damit einhergehende eine größere effektive Elektrodenfläche registriert werden als bei +0,4 V. Dieses Ergebnis lässt sich auf den großen Widerstand und daraus resultierend großen Potentialabfall innerhalb des Partikelbetts zurückführen. Bei einem höheren Potential konnte ein zusätzlicher Teil der Partikel auf das zur Oxidation des Fe(II) notwendige Potential gebracht werden.

Die äußere Oberfläche eines magnetischen Partikels kann unter der vereinfachenden Annahme einer sphärischen Geometrie abgeschätzt werden. Bei 3 g Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 175 μm berechnet sich die gesamte äußere Oberfläche des Partikelbetts somit zu circa 514 cm^2 . Ein Vergleich mit der Oberfläche der Ableitungselektrode von 4 cm^2 lässt eine deutliche Diskrepanz zwischen theoretischer und tatsächlich effektiver Elektrodenoberfläche erkennen.

Rekurriert man auf die wahre innere Oberfläche, die aufgrund der verwendeten Aktivkohle mutmaßlich bei einigen hundert Quadratmetern pro Gramm lag, so wird deutlich, nur ein verschwindend geringer Teil der Partikel im Wirbelbett war an der elektrochemischen Konversion beteiligt und trug zur Vergrößerung der effektiven Elektrodenoberfläche bei, der weit überwiegende Teil der Partikel blieb in der betrachteten Reaktion ungenutzt.^[259]

5. Zusammenfassung und Diskussion

Ziel des ersten Teils dieser Arbeit war es, ein prinzipielles Verständnis der stromlosen Adsorption kurzkettiger Carbonsäuren an Aktivkohle zu generieren und darüber hinaus diesen Prozess beeinflussende Faktoren wie Kontaktzeit, pH-Wert der Lösung sowie Konzentration und Art des Hintergrundelektrolyts zu untersuchen.

Zu Beginn der Kontaktzeit zwischen einer granulierten Aktivkohle und einer Carbonsäure haltigen Lösung stieg die Beladung rasch an, 50 % der pH- sowie konzentrationsabhängigen Maximalbeladung wurden bereits nach weniger als 4 Minuten erreicht, eine 90 % Beladung konnte nach gut einer halben bis 1 h realisiert werden. Die vollständige Gleichgewichtseinstellung benötigte jedoch Kontaktzeiten von circa 24 h.

Die maximal erzielbare Gleichgewichtsbeladung wurde maßgeblich beeinflusst durch den pH-Wert der Lösung respektive den pK_s -Wert der Säure sowie den pH_{PZC} der Aktivkohle.^[260] Lag der pH-Wert der Lösung deutlich unterhalb des pK_s -Werts der Säure sowie unterhalb des pH_{PZC} der Kohle ließen sich aufgrund einer neutralen oder leicht positiv geladenen Aktivkohleoberfläche sowie neutraler Carbonsäuremoleküle die höchsten Beladungen registrieren.

Im basischen pH-Bereich deutlich oberhalb des pK_s -Werts der Säure sowie des pH_{PZC} der Kohle herrschten stark repulsive elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der negativ geladenen Aktivkohleoberfläche und den negativ geladenen Carbonsäureanionen, darüber hinaus muss die Konkurrenz mit Wassermolekülen berücksichtigt werden, die Adsorptionsleistung brach substantiell ein.

Je länger der unpolare Rest der Carbonsäure desto höhere Adsorptionsleistungen konnten erzielt werden, die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen dem unpolaren Rest und den Basalebene der Graphenschichten sowie mit der Größe des Moleküls zunehmende Dispersionskräfte dominierten dabei über elektrostatische Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Carboxylfunktion der Säure und Sauerstoffgruppen der Aktivkohleoberfläche.

Materialseitige Faktoren, welche die Adsorptionsleistung beeinflussen sind eine möglichst große innere Oberfläche, im Speziellen ein hohes Mikroporenvolumen sowie die Anzahl funktioneller Gruppen auf der Oberfläche der Aktivkohle. Elektronen ziehende funktionelle Gruppen verringern die Elektronendichte der Basalebene der Graphenschichten und führen zu einer Schwächung der dispersiven respektive im Falle aromatischer Moleküle $\pi\pi^*$ -Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens.^[261]

Um funktionelle Sauerstoffgruppen auf der Aktivkohleoberfläche können sich Wassercluster ausbilden, die den Zugang zu (Mikro-)Poren blockieren und dadurch die Adsorptionskapazität reduzieren. Saure Gruppen erhöhen die elektrostatische Repulsion zwischen negativ geladenen Fremdstoffen und der Adsorberoberfläche.

Insgesamt lässt sich in Übereinstimmung mit zahlreichen Literaturstellen konstatieren, Sauerstoffgruppen, insbesondere die des Carboxyl-Typs, erweisen sich als nachteilig für eine stromlose Adsorption.^[262] Durch Reduktion des Sauerstoffanteils mittels thermischen Ausheizens unter Inertgasatmosphäre konnten folglich deutlich höhere

[260] Dai [1998], Franz [2000], Moreno-Castilla [2004], Müller [1980], Radovic [1997]

[261] Ania [2007], Coughlin [1968], Daifullah [2003], Radovic [1997]

[262] Ania [2007], Bayram [2012], Coughlin [1968], Karanfil [1999], Pendleton [2002], Woodard [1986]

Beladungen mit Ameisensäure und Essigsäure realisiert werden.

Bei einer überwiegend mikroporösen Aktivkohle zeigte sich eine unterschiedlich starke kompetitive Hemmung der Carbonsäureadsorption durch Elektrolytanionen aufgrund von Größenausschlusseffekten. Im Gegensatz zu großen, unpolaren, insbesondere aromatischen Molekülen bewirkte eine Erhöhung der Konzentration des Hintergrundelektrolyts eine Reduktion der Gleichgewichtsbeladung mit Ameisen- respektive Essigsäure, wobei die Minderung zumindest im Falle der Essigsäure moderat ausfiel, Zeichen eines dennoch deutlichen Selektionsvorteils der neutralen Essigsäuremoleküle aufgrund einer höheren Bindungsenthalpie gegenüber geladenen Elektrolytanionen bei stromloser Adsorption im (schwach) sauren pH-Bereich.

Im zweiten Teil dieser Arbeit sollten grundlegende Prozesse während einer Elektrosorptionsreaktion analysiert werden. Hierbei erwiesen sich zyklometrische Untersuchungen an Kohlenstoff-Pulver-Elektroden als einfaches und effizientes Werkzeug.

Es konnte zwischen (pseudo-)kapazitiven und faradayschen Strömen unterschieden, die Modifikation der Kohlenstoffoberfläche unter Strombelastung durch Zunahme pseudokapazitiver Ströme aufgrund der oxidativen Generierung neuer Sauerstoffgruppen verfolgt sowie ein geeignetes Potentialfenster sowohl hinsichtlich des Stabilitätsbereichs der Elektrode sowie des Lösungsmittels als auch des Arbeitsbereichs der Elektrosorptions-/Desorptionsreaktion definiert werden.

Als nachteilig erwiesen sich einerseits die schlecht reproduzierbare manuelle Herstellung der Pulverelektroden sowie die Verwendung von Öl als Binder.

Unterschiedliche Materialdichten sowie Porenvolumina der Aktivkohlemuster resultierten in nicht ganz einheitlichen Pulverkonsistenzen, eine vollständige, einheitliche Füllung/Blockade des gesamten Porensystems konnte nicht garantiert werden.

In Konsequenz wurde einerseits die Vergleichbarkeit der verschiedenen Aktivkohlemuster untereinander eingeschränkt, andererseits lagen die auf der Annahme einer planaren Elektrodenoberfläche basierenden flächenspezifischen sowie die daraus unter Berücksichtigung der inneren Oberfläche berechneten massenspezifischen Kapazitäten deutlich über den durchschnittlichen Literaturangaben.

Eine alternative Erklärung der hohen Kapazitätswerte liefern Shi^[263] und Duan^[264], die unterschiedliche Kapazitäten für Mikroporen auf der einen und Meso-, Makroporen respektive der äußeren Oberfläche auf der anderen Seite postulieren.

Nach Shis Darstellung sind funktionelle Sauerstoffgruppen mehrheitlich in Makroporen beziehungsweise auf der äußeren Oberfläche lokalisiert, während Mikroporen weitestgehend frei von funktionellen Gruppen bleiben. Dies führt aufgrund einer besseren Benetzbarkeit der äußeren Oberfläche in Kombination mit dem Beitrag der Sauerstoffgruppen zur Pseudokapazität zu einer signifikant höheren Kapazität der Makroporen/der äußeren Oberfläche, die den Wert der Mikroporen um das bis zu 10-fache übersteigen kann. Die wahre Gesamtkapazität wird somit, legt man nur die Kapazität der äußeren Oberfläche als Parameter zu Grunde, deutlich überschätzt.

[263] Shi [1996]

[264] Duan [2015]

Andere Literaturstellen verweisen explizit auf eine höhere Kapazität der Mikroporen. Durch die notwendige Deformation oder das Abstreifen eines Teils der die Fremdstoffionen umgebenden Hydrathülle bei Penetration der (Ultra-)Mikroporen soll sich eine kompaktere Sternschicht mit geringeren Abständen der elektronischen sowie ionischen Ladungsschwerpunkten ausbilden, was in einer höheren Kapazität der Mikroporen resultiert.^[265]

Die die Kapazität bestimmenden Einflussfaktoren sind derart mannigfaltig, dass es als durchaus möglich erscheint, dass verschiedene Autoren in Abhängigkeit von dem gewählten Kohlenstoffmaterial hinsichtlich Porengrößen, Geometrien sowie Oberflächenchemie auf der einen und Potential- sowie Elektrolyteinflüssen auf der anderen Seite zu konträren Ergebnissen kommen.

Bezogen auf die eigenen Messungen lieferten die XPS Analysen in der Tat einen Hinweis auf einen leichten Gradienten des Sauerstoffanteils von der äußeren Oberfläche in das Innere des Kornes, eine Reduktion funktioneller Sauerstoffgruppen durch Ausheizen unter Inertgasatmosphäre führte zu einer erheblich niedrigeren Kapazität. Andererseits zeigte sich in den zykovoltammetrischen Untersuchungen eine merkliche Abhängigkeit der differentiellen Kapazitäten wie auch der Spitzenströme bei der Redoxreaktion des Eisenhexacyanoferrats von der Vorschubgeschwindigkeit wie sie derart an einer planaren Elektrode nicht zu erwarten wäre. Letztendlich lässt sich die Ursache der signifikant von mittleren Literaturwerten abweichenden Kapazitäten nicht eindeutig aufklären, hier wäre eine Messung an einem einzelnen, baren Aktivkohlekorn zielführend. Ein weiterer signifikanter Nachteil der Ölbeimischung und dem daraus resultierenden weitgehenden Verschluss der Poren war, dass der Beitrag der (Mikro-)Poren zur Adsorptions-/Elektrosorptionsreaktion nicht adäquat untersucht werden konnte.

Mikroporen stellen aufgrund überlappender Wandpotentiale, wie bereits ausführlich diskutiert, bevorzugte Adsorptionsplätze dar. Im Falle der Kohlenstoff-Pulver-Elektroden fand die Adsorption/Elektrosorption mehrheitlich an thermodynamisch weniger bevorzugten Plätzen der äußeren Oberfläche statt.

Das Adsorptionsverhalten der äußeren Oberfläche ist nicht zwingend vergleichbar mit dem Verhalten der Mikroporen. Diese Divergenz führte offenbar zu einigen diametralen Unterschieden zwischen den Ergebnissen im Rahmen der stromlosen Adsorption zur Bestimmung von Gleichgewichtsbeladungen sowie Experimenten zur kapazitiven Deionisation auf der einen und Findungen an Kohlenstoff-Pulver-Elektroden auf der anderen Seite. Größenausschluss- sowie kinetische Effekte aufgrund verschiedener Ionenradien wurden nicht erfasst, die kompetitive Adsorption/Elektrosorption zwischen Carbonsäuremolekülen/-ionen und Elektrolytanionen konnte nicht den realen Verhältnissen einer porösen Aktivkohle entsprechend abgebildet werden.

Eine Elektrosorption kurzkettiger Carbonsäuren aus basischer Lösung an Kohlenstoff-Pulver-Elektroden konnte entgegen den Ergebnissen im Rahmen der kapazitiven Deionisation nicht beobachtet werden. Entweder verhinderte hierbei der größere Widerstand des Pulvers, der in Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis flüssiger Binder zu Feststoff bei auf hoch reinem Graphit basierten Elektroden bei 10 – 100 Ωcm liegt^[266] (in dem hier untersuchten speziellen Fall Aktivkohle basierter Pulverelektroden

[265] Chmiola [2006], Kalluri [2013]

[266] Kalcher [2006, 2012], Lindqvist [1974], Švancara [2009]

mutmaßlich nochmal signifikant höher), eine effektive Aufladung der Elektrodenoberfläche oder rekurrend auf die Ergebnisse Shis, der Anteil funktioneller Gruppen auf der äußeren Oberfläche ist in der Tat signifikant höher, so dass die in basischer Lösung stark negative Oberflächenladung durch Aufladung der Kohlenstoffmatrix nicht kompensiert werden konnte, wohingegen eine Elektrosorptionsreaktion aufgrund eines reduzierten Anteils negativer Oberflächengruppen und energetischer Begünstigung der Adsorptionsplätze in Mikroporen möglich war.

Abschließend wäre noch die erhöhte Hydrophobizität der Aktivkohleoberfläche durch den Einfluss des Öls zu nennen, wodurch hydrophile Bestandteile der Lösung abgestoßen werden, wohingegen viele organische Moleküle eine sehr hohe Affinität zu der Pulveroberfläche zeigen. Es ist aus der Literatur bekannt, dass sich insbesondere länger-kettige aliphatische und aromatische Moleküle extraktiv in der Matrix einer Kohlenstoff-Pasten-Elektrode anreichern lassen.^[267]

Dieser Umstand verfälschte möglicherweise einerseits die Konkurrenz zwischen dem Hintergrundelektrolyt und den organischen Kontaminanten, andererseits war eine bevorzugte Adsorption der hydrophoben Capronsäure im Vergleich zu der hydrophilen Ameisensäure zu erwarten, die die realen Verhältnisse einer Elektrosorptionsreaktion an Öl freien Kohlenstoffelektroden unzureichend abbildet.

Es erweist sich daher rückblickend als sinnvoll, die Pulver nicht durch Zugabe von Öl, sondern alternativ durch Mischung mit einem in der kapazitiven Deionisation üblichen Binder wie PVDF oder PTFE herzustellen, der die Porosität des zu untersuchenden Materials wesentlich weniger beeinflusst. Allerdings wäre bei zykl voltammetrischen Untersuchungen an einer derartigen Mini-CDI-Elektrode der deutlich reduzierten Diffusionsgeschwindigkeit in (Mikro-)Poren durch eine Anpassung, das heißt signifikante Reduktion der Vorschubgeschwindigkeit Rechnung zu tragen, die aufgrund der linearen Beziehung zwischen kapazitiven Strömen und der Vorschubgeschwindigkeit so schnell wie möglich gewählt werden sollte, um eine sensitive Messung zu gewährleisten.

Im dritten Teil der Arbeit wurden elektrochemische Verfahren mit quasi 2- sowie 3-dimensionalen Elektroden zur Entfernung organischer Kontaminanten vor dem Hintergrund eines im Überschuss vorliegenden anorganischen Elektrolyts untersucht.

Beginnend mit quasi 2-dimensionalen Elektroden wurde der optimale Potentialbereich einer Elektrosorptionsreaktion kurzkettiger Carbonsäuren in Natriumchlorid haltiger Lösung auf Basis der in Untersuchungen an Kohlenstoff-Pulver-Elektroden gewonnenen Erkenntnisse mit 0,1 bis 0,8 V gegen eine Wasserstoff Referenzelektrode bestimmt. In diesem Bereich waren die geflossenen Ströme abgesehen von anodischer Kohlenstoffoxidation und kathodischer Sauerstoffreduktion über den Peroxid-Weg sowie dem pseudokapazitiven Anteil funktioneller Sauerstoffgruppen mehrheitlich kapazitiven Ursprungs. Die überlegte Wahl des optimalen Potentialfensters einer Elektrosorptionsreaktion war dabei entgegen der schlichten Orientierung an dem Stabilitätsbereich des Lösungsmittels wie in herkömmlichen CDI-Anwendungen im Bereich der Wasserentsalzung üblich Grundlage einer effizienten Prozessführung zur Entfernung organischer Kontaminanten vor dem Hintergrund eines Elektrolytüberschusses.

Entgegen den Beobachtungen in herkömmlichen CDI-Prozessen zur Wasserentsalzung konnte die Ladungseffizienz der Essigsäureelektrosorptionsreaktion durch Erweiterung des Potentialfensters innerhalb des Stabilitätsbereichs des Lösungsmittels nicht gesteigert werden. Im Gegenteil, zwar nahm die absolute Adsorptionsleistung leicht zu, die Ladungseffizienz jedoch signifikant ab, was zum einen auf die Zunahme unerwünschter faradayscher Nebenreaktionen wie der Kohlenstoffoxidation sowie der einsetzenden Wasserelektrolyse zurückzuführen war, andererseits besitzt das kleinere Chloridion bei hohen Elektrodenpotentialen, gleichbedeutend mit hohen elektrischen Ladungsdichten der Elektrodenmatrix, einen Selektionsvorteil gegenüber dem größeren Acetat, so dass bevorzugt das kleinere Chloridion elektrosorbiert wird, um für eine effektive lösungsseitige Ladungskompensation zu sorgen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass der Anteil faradayscher, kathodischer Ströme in Folge der Sauerstoffreduktion durch Austreibung des gelösten Sauerstoffs unter kontinuierlicher Stickstoffbegasung der Lösung signifikant reduziert werden kann.^[268]

Im Hinblick auf potentiell (groß-)technische Anwendungen wurde jedoch auf den Einsatz dieser Technik verzichtet.

Es konnte gezeigt werden, dass der Potentialeinfluss auf geladene Teilchen deutlich größer ist als auf neutrale Moleküle. Der Einsatz einer assistierenden Polarisation bei ungeladenen Molekülen ist möglich, um beispielsweise Adsorptionskapazitäten zu erhöhen oder eventuell auch bestimmte Grenzwerte des Kontaminanten in Lösung zu unterschreiten, eine effektive, zyklische Elektrosorption/Desorption ist jedoch nur mit in ionischer Form vorliegenden Fremdstoffen möglich. Für organische Moleküle mit funktionellen Gruppen bedeutet das, ein gezieltes pH-Management der Lösung ist unabdingbare Voraussetzung für eine effiziente Prozessführung.

Die Ladungseffizienz der Elektrosorptionsreaktion kurzkettiger Carbonsäuren an Kohlenstoffbasierten Elektroden vor dem Hintergrund eines im Überschuss vorliegenden Elektrolyts ist sehr gering. Die kapazitive Deionisation findet technisch bislang ausschließlich Anwendung in der Entsalzung nieder salinärer Lösungen wie zum Beispiel Meer- oder Brackwasser. Die dabei mit Zellen im Labormaßstab erreichbaren Ladungseffizienzen liegen im Bereich zwischen 50 und 80 %^[269] und somit um nahezu eine Größenordnung über den im Rahmen der eigenen Experimente zur Entfernung organischer Kontaminanten ermittelten Effizienzen.

Die Ladungseffizienz nahm nochmals dramatisch um den Faktor 8 durch Erhöhung der Konzentration des Hintergrundelektrolyts von 0,1 auf 1 M ab. Es zeigte sich eine im Vergleich wesentlich stärkere Konkurrenz zwischen geladenen Carbonsäureionen und Elektrolytanionen, als in Untersuchungen zur stromlosen Adsorption zwischen ungeladenen Carbonsäuremolekülen und Elektrolytanionen.

Die kompetitive Hemmung zwischen Carbonsäureionen und Elektrolytanionen erwies sich in Einklang mit Ergebnissen zur stromlosen Adsorption im Falle der Chloridionen am größten, im Falle der (Di-)Hydrogenphosphationen am geringsten. Sterische Effekte dominierten bei (ultra-)mikroporösen Adsorbentien über Ladungseffekte.

[268] Bouhadana [2011], Cohen [2015], Shapira [2016], Zhao [2013]

[269] Biesheuvel [2014], Dykstra [2016], Kim [2015], Mossad [2013], Porada [2012]

Die Ergebnisse stehen im Widerspruch zu Findungen an Kohlenstoff-Pulver-Elektroden, die eine von Chlorid zu (Di-)Hydrogenphosphat zunehmende Hemmung offenbarten. Durch diese konträren Ergebnisse wurden die unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften der äußeren Oberfläche im Vergleich zu den Mikroporen klar belegt. Während an der äußeren Oberfläche sterische Effekte eine untergeordnete Rolle spielten, die Bindungsenthalpien zwischen Adsorptiv und Adsorbens eine dominante Stellung einnahm, zeigte sich die entscheidende Bedeutung der Porengröße in Relation zu der Größe der hydrodynamischen Radien der Fremdstoffe im Falle einer Adsorptions-/Elektrosorptionsreaktion an mikroporösen Adsorbenten.

Durch anodische Polarisation mit Potentialen $\geq 0,8$ V gegen RHE wurde Kohlenstoff oxidiert, der Anteil funktioneller Sauerstoffgruppen auf der Elektrodenoberfläche stieg. Sauerstoffgruppen können die dispersiven Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbent schwächen, Poren durch Entstehung von Wasserclustern blockieren und elektrostatische Repulsionen verstärken. Sauerstoffgruppen vornehmlich des Carbonyl-Typs mindern aufgrund ihrer Redoxaktivität und der in Zuge dessen fließenden pseudokapazitiven Ströme die Ladungseffizienz. Die negative Oberflächenladung saurer Gruppen muss durch zusätzliche elektrische Ladung kompensiert werden, was ebenfalls zu einer Verringerung der Ladungseffizienz führt. Der interpartikuläre Widerstand in der Elektrode steigt, die korrespondierenden Ströme bei potentiostatischer Betriebsweise der Zelle nehmen folglich ab, die Adsorptionsleistung sinkt.

Saure Oberflächengruppen verschieben darüber hinaus das Nullladungspotential Φ_{PZC} in anodische Richtung.^[270] Die Lage des Nullladungspotentials ist in Elektrosorptionsreaktionen von entscheidender Bedeutung. Der anodische Arbeitsbereich, in dem effektive Entsalzung oder allgemeiner formuliert eine Elektrosorption negativ geladener Fremdstoffe erfolgt, schrumpft bei festen Potentialgrenzen durch die Verschiebung des Φ_{PZC} , folglich reduziert sich die Adsorptionsleistung.^[271]

Eine Erhöhung der Klemmenspannung/des anodischen Potentials, um diesem Effekt entgegen zu wirken, kann die Ladungseffizienz aufgrund zunehmender faradayscher Reaktionen schmälern und zusätzlich zu einer Degradation der Elektrodenmatrix führen^[272]. Diese Degradation betrifft überwiegend die dünnen Mikroporenwände. Es erfolgt je nach Ausmaß der Degradation eine Konversion von Ultramikroporen in Supermikroporen oder Mesoporen. Die Porengrößenverteilung verschiebt sich, was im Falle kleiner organischer wie auch anorganischer Kontaminanten in einem Verlust von Adsorptionsleistung resultiert. All diese Faktoren können im Laufe der Betriebszeit wie anhand eines Vergleichs der eigenen Experimente vor und nach Umstellung der Regenerationsprozedur ersichtlich zu einer Reduktion der Adsorptionsleistung sowie einer Minderung der Ladungseffizienz führen.^[273]

[270] Avraham [2010], Bayram [2010, 2011], Bouhadana [2011], Cohen [2011, 2013, 2015], Duan [2015], Gao [2014, 2015], Lu [2017], Omosebi [2014], Tobias [1983], Wu [2015]

[271] Bouhadana [2011], Cohen [2011, 2013, 2015], Gao [2014, 2015], Lu [2017], Omosebi [2014], Shapira [2016]

[272] Bayram [2011], Chen [2013], Cohen [2013, 2015], Duan [2015], Gao [2017], Haro [2011], Tabti [2013]

[273] Chen [2013], Duan [2015], Gao [2015], Haro [2011], Lu [2017], Omosebi [2014], Tang [2017]

Eine elektrochemische in situ Regeneration der Elektrode durch kathodische Polarisation ist in den meisten Fällen nicht möglich. Die direkte elektrochemische Kohlenstoffreduktion wird durch chemische Oxidation mittels des kathodisch generierten Peroxids (über-)kompensiert.

Eine Möglichkeit diesen Nachteilen entgegenzuwirken, ist die sogenannte inverse kapazitive Deionisation (i-CDI) unter gezielter Funktionalisierung der Elektrodenoberfläche.^[274] Dabei wird die Kathodenoberfläche beispielsweise mit quartären Ammoniumgruppen, die Anodenoberfläche mit Sulfonsäuregruppen chemisch funktionalisiert, die Ladungsnulldpunkte der Kathode beziehungsweise Anode verschieben sich entsprechend asymmetrisch zu kathodischeren respektive anodischeren Potentialen. Im Entladezyklus bei zumeist 0 V Zellenspannung erfolgt nun Adsorption von Anionen an der positiv funktionalisierten Kathodenoberfläche sowie Anreicherung von Kationen an der negativ funktionalisierten Anodenoberfläche. Im Ladezyklus mit anodischer, das heißt positiver Aufladung der Anode und negativer Aufladung der Kathode wird die chemische Oberflächenladung überkompensiert, es kommt zur Desorption von Anionen und Kationen, der übliche Prozess Adsorption im Lade-, Desorption im Entladehalbzklus wurde invertiert.

Mittels dieses Verfahrens lassen sich in Experimenten im Labormaßstab hohe Ladungseffizienzen und über viele Zyklen stabile Adsorptionsleistungen erzielen.

Die gewählte Zellarchitektur mit einem Zu- sowie Ausgang und mäandrierendem flow field in horizontaler Ausführung stellte sich als nicht optimal heraus. Luftblasen im System konnten sich in den Windungen des flow fields insbesondere auf Höhe der Referenzelektrode sammeln, was zu einem gelegentlichen Abriss der Potentialkontrolle führte. Eine stehende Anordnung mit parallelen Strömungskanälen würde diesem Problem Abhilfe schaffen.

Die Verwendung von Carboxymethylcellulose (CMC) als Binder erwies sich im Falle der beschichteten Elektroden als äußerst ungünstig. Bei Kontakt mit wässriger Elektrolytlösung quollen diese stark auf. Wurden die Elektroden im Rahmen der Regenerationsprozedur anschließend mit Leitungs- oder entionisiertem Wasser gewaschen, diffundierten Wassermoleküle zum Ausgleich der unterschiedlichen Salzkonzentration in die Elektrodenmatrix, wodurch sich selbige aufzulösen begann.

Die kalandrierten Elektroden demonstrierten eine zufriedenstellende Leistungsfähigkeit. Bei Verwendung eines elektrochemisch stabilen Gold oder platinieren Titannetzes ließen sich unter Ausblendung von Überlegungen zur Wirtschaftlichkeit mit der kommerziellen Purechem Ecomite Elektrode vergleichbare Adsorptionseffizienzen erwarten.

Im Rahmen der Experimente an Filterpressenzellen zeigte sich noch einmal die zentrale Bedeutung des pH-Werts bei der Adsorption kurzkettiger Carbonsäuren. Aus saurer Lösung konnten an allen untersuchten Aktivkohlemustern erheblich höhere Beladungen erzielt werden als aus basischer Lösung. Adsorption fand demnach weit überwiegend über die molekulare, ungeladene Form der Carbonsäuren statt.

Dabei spielte die Kettenlänge der Säure wie bereits im Rahmen der Diskussion der stromlosen Gleichgewichtsadsorption angemerkt eine maßgebliche Rolle.

Mit wachsender Kettenlänge nehmen dispersive sowie hydrophobe Wechselwirkungen zu, elektrostatische Wechselwirkungen oder die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen funktionellen Gruppen der Aktivkohleoberfläche und der Carbonsäuremoleküle in einer „head-on“ Adsorption scheinen von nachrangiger Bedeutung zu sein.

Im Vergleich zu den Studien zur kapazitiven Deionisation wurde ein weitaus geringerer Einfluss des Potentials auf die Elektrosorptionsleistung registriert. Die geflossenen Ströme respektive die daraus resultierenden Ladungsmengen waren äußerst gering und bei weitem nicht ausreichend, um die gesamte zur Verfügung stehende Oberfläche der Aktivkohlepartikel kapazitiv auf oder umzuladen.

Unter Annahme einer Kapazität der Aktivkohle von durchschnittlich $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, einer inneren Oberfläche von im Falle der Hydrarffin CC Spezial Kohle $1415 \text{ m}^2/\text{g}$, bräuchte es bei einer Spannung von 1 V und 3 g Aktivkohle mindestens 425 C, um die gesamte Oberfläche kapazitiv aufzuladen. In den Experimenten unter diskontinuierlicher Prozessführung konnte innerhalb 1 stündiger Ladezyklen ein durchschnittlicher Fluss von 28,6 C registriert werden. Berücksichtigt man den sicherlich vorhandenen Stromkonsum faradayscher Nebenreaktionen wird deutlich, nur ein kleiner Bruchteil der zur Verfügung stehenden Oberfläche an der Frontseite des Betts konnte kapazitiv aufgeladen werden, wodurch sich die geringe Elektrosorptionsleistung erklärt.

Ein Großteil der zusätzlichen Adsorptionsleistung kann mutmaßlich auf die pH-Änderung im Laufe der Polarisationszyklen zurückgeführt werden.

Auch Bán verweist auf eine pH-Verschiebung als dominierenden Faktor einer moderat höheren Adsorptionsleistung von Naphthalinsulfonsäure unter Polarisation.^[275]

Zou registrierte im Vergleich zur stromlosen Adsorption innerhalb 30 minütiger Ladezyklen bei einer Zellenspannung von 2 V eine Steigerung der Adsorptionseffizienz der Natriumchlorid Entsalzung von 5 %.^[276]

Die niedrigen Ströme sind sicherlich zum Teil auf den höheren Widerstand in einem Aktivkohlefestbett im Vergleich zu einer kompakten CDI-Elektrode zurückzuführen, möglicherweise spielte aber auch die suboptimale Zellkonstruktion mit zwei isolierenden Polyetheretherketon Rückwänden der Filterkammern im elektrischen Feld zwischen Anode und Kathode eine maßgebliche Rolle. Hier stellten größere und zahlreichere Löcher in den Wänden zur Reduktion des auftretenden Engewiderstands eine hilfreiche Maßnahme dar.

Darüber hinaus erwiesen sich die Dimensionen der Filterpressenzelle als nachteilig. Die Länge des Betts in Relation zu der Schichtdicke war deutlich zu kurz. Daraus resultierte ein ungünstiges Verhältnis zwischen charakteristischer Zeit der kapazitiven Betaufladung τ_k und der idealen Durchbruchzeit τ_i . Nach einer Berechnung Bãos sollte die Grevillot Zahl den Wert 0,07 nicht übersteigen, damit die Zelle in einen stabilen Betriebsmodus finden kann.^[277] Verglichen mit Grevillot Zahlen von teilweise > 1 im Rahmen der eigenen Experimente erkennt man ein deutliches Missverhältnis zwischen τ_k und τ_i . Eine einfache Möglichkeit diesem Missstand zu begegnen und kleinere Grevillot Zahlen zu gewährleisten, ist eine deutliche Vergrößerung der Bettlänge.

[275] Bán [1998]

[276] Zou [2008]

[277] Bán [1998]

Die berechneten Zeiten für τ_k lagen mit knapp 39 min im Falle einer Hydrffin CC spezial befüllten Filterkammer sowie knapp 23 min bei Epibon A zwar deutlich unter 1 h, die Aufladung sollte demnach theoretisch innerhalb 1-stündiger Ladezyklen möglich sein. Allerdings basiert die Berechnung auf einer Vielzahl von vereinfachenden Annahmen und Voraussetzungen, die praktisch in den meisten Fällen nicht erfüllt sind, daher kann es nicht verwundern, wenn die tatsächliche Zeit der kapazitiven Aufladung einer Aktivkohleschicht die theoretisch berechnete Zeit deutlich übersteigt.

Card^[278] berichtet reale Zeiten einer mindestens 95 %igen Aufladung eines 1,66 cm dicken Aktivkohlebetts in Abhängigkeit von der spezifischen Kapazität der Aktivkohle sowie der Elektrolytleitfähigkeit zwischen 4 und 10 h.

Aus der Formel zur Berechnung der charakteristischen Zeit klar ersichtlich verkürzt eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration und daraus resultierend der Gesamtleitfähigkeit des Systems die Zeit der kapazitiven Aufladung, allerdings geht diese Erhöhung mit einer stärkeren Konkurrenz zwischen Elektrolytionen und organischen Kontaminanten bei der Elektrosorptionsreaktion einher, was sich negativ auf die Ladungseffizienz auswirkt.

Insgesamt begrenzt der beträchtliche Zeitbedarf der kapazitiven Aufladung eines Aktivkohlebetts die technisch sinnvolle Bettstärke erheblich.

Studien an einem Wirbelbettreaktor offenbarten bereits bei moderater Bettexpansion erheblich höhere, ungünstige Bettwiderstände, welche auch unter Einbeziehung der magnetischen Stabilisation nicht effektiv reduziert werden konnten. Die charakteristische Zeit der kapazitiven Aufladung skaliert mit der Schichtdicke zum Quadrat, was eine Übertragung des Reaktordesigns vom Labor in den technischen Maßstab erschwert.

Der Reaktionsumsatz einer Hexacyanoferrat Oxidation konnte in einem mit 3 g magnetischen Partikeln gefüllten Reaktor gerade einmal um den Faktor 3,1 im Vergleich zu einem leeren Reaktor gesteigert werden. Die daraus abzuleitende Vergrößerung der effektiven Elektrodenfläche ist Bezug nehmend auf die enorme innere Oberfläche der Aktivkohle marginal und lag noch deutlich unter den Ergebnissen in Filterpressenzellen. Die erheblichen Investitionskosten für den Bau eines Wirbelbettreaktors, die komplizierte, im technischen Maßstab noch nicht realisierbare Partikelherstellung lassen in Kombination mit erwartbar hohen Betriebskosten zum jetzigen Zeitpunkt keine technisch sinnvolle Anwendung des magnetisch stabilisierten Wirbelbettreaktors im Rahmen der Polarisation gesteuerten Elektrosorption zur Aufbereitung salinärer Prozessabwässer erkennen. Eventuell ergeben sich alternative Anwendungsfelder wie zum Beispiel im Bereich der Bioelektrochemie.

Als Fazit lässt sich ziehen, sowohl bei der stromlosen Adsorption wie auch der Potential unterstützten respektive gesteuerten Elektrosorption erwiesen sich der pH-Wert, die Oberflächenchemie sowie die Porengrößenverteilung als maßgebliche Einflussfaktoren. Während sich Sauerstoffgruppen auf der Kohlenstoffoberfläche aufgrund pseudokapazitiver Beiträge mehrheitlich als zuträglich im Sinne einer gesteigerten Doppelschichtkapazität für Anwendungen im Bereich der Kondensatortechnik zeigen, wobei es zwischen monooxygenierten Gruppen vornehmlich des Carbonyl-Typs und

bioxygenierten Gruppen des Carboxyl-Typs zu unterschieden gilt, ist ihre Wirkung bezogen auf die Adsorptions- respektive Elektrosorptionsleistung von organischen Kontaminanten aufgrund reduzierter Zugänglichkeit zu den bevorzugten Adsorptionsplätzen in Mikroporen, verstärkter elektrostatischer Repulsion, Schwächung dispersiver respektive $\pi\pi^*$ -Wechselwirkungen sowie einer Erhöhung des interpartikulären Widerstands und verminderter Ladungseffizienzen als negativ zu bewerten.

Ein Mindestmaß an funktionellen Gruppen hinsichtlich einer ausreichenden Benetzbarkeit der Oberfläche mag eine Rolle spielen, die Einführung „neutraler“ Funktionalitäten des Carbonyl-Typs bei Adsorptionsprozessen ohne Potentialeinfluss sowie des Phenyl-Typs bei Elektrosorptionsreaktionen aus schwach saurer, neutraler oder schwach basischer Lösung ist dabei sicherlich als unbedenklicher zu bewerten als der Effekt saurer Gruppen des Carboxyl-Typs. Eine beabsichtigte Funktionalisierung der Adsorberoberfläche ist jedoch stets sehr sorgfältig zu prüfen, damit negative Effekte nicht mögliche positive Eigenschaften überlagern.

Makroporen haben zwar nur einen geringen Effekt auf die maximal erreichbare Gleichgewichtsbeladung einer Aktivkohle, doch spielen sie bei der Kinetik eine entscheidende Rolle. Für elektrochemische Anwendungen eignen sich daher eher offenporigere, hierarchig aufgebaute Adsorber mit einem ausgeprägten Makro-/Mesoporen Transportsystem.^[279]

Stromlose Adsorption verläuft bevorzugt über die molekulare Form des organischen Kontaminanten, welche einen deutlichen Selektionsvorteil aufgrund höherer Affinität/Bindungsenthalpie zu/mit der mehrheitlich hydrophoben Aktivkohleoberfläche gegenüber Elektrolytionen besitzt. Der Selektionsvorteil eines geladenen Formiat- oder Acetations gegenüber anorganischen Ionen ist in einer Elektrosorptionsreaktion deutlich geringer.

Die Elektrosorption kleiner, stark hydrophiler, geladener organischer Kontaminanten vor dem Hintergrund eines großen Elektrolytüberschusses gestaltet sich daher schwierig.

Aus der Literatur ist bekannt, dass hohe Ladungseffizienzen nur bei niedrigen Salzkonzentrationen realisierbar sind, im Falle NaCl haltiger Lösungen konnten zum Beispiel in 5 mM Lösung höhere Effizienzen erzielt werden als in 20 mM Lösung.^[280]

Bei der Elektrosorption von Carbonsäuren spielen jedoch neben rein elektrostatischen zusätzlich immer noch auch affinitätsbasierte Effekte eine Rolle. Hier könnten längere Polarisationszyklen zu einem kompetitiven Austausch zwischen dem kinetisch bevorzugten anorganischen Ion und dem aufgrund höherer Bindungsenthalpie im Gleichgewicht begünstigten organischen Ion ausgenutzt werden, um höhere Effizienzen zu realisieren. An diesem Punkt besteht weiterer Forschungsbedarf.

Die Kinetik der kapazitiven Aufladung begrenzt die technisch sinnvolle Schichtdicke einer Filterpressenzelle auf wenige Zentimeter, im Sinne eines schnellen, zyklischen Adsorptions-/Desorptionsprozesses zeigt sich die kapazitive Deionisation mit quasi

[279] Haro [2011], Kastening [2005], Noked [2009], Woodard [1986], Zou [2008]

[280] Biesheuvel [2014], Kim [2015], Porada [2012], Zhao [2010]

2-dimensionalen Elektroden der Filterpressenzelle überlegen. Hierbei lassen sich größere Module durch Stapelung einzelner Einheiten baulich recht einfach realisieren.

Allerdings sollte nach einem Zitat Berenguers bevor eine elektrochemische Variable betrachtet wird, zuerst der Mechanismus der Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichtseinstellung, der von den Säure-Base-Eigenschaften sowohl des Adsorptivs wie auch des Adsorbens determiniert wird, berücksichtigt werden.^[281]

Als Alternative zu einer zyklischen Elektrosorptions-/Desorptionsreaktion an quasi 2-dimensionalen Elektroden unter Ausnutzung der insgesamt betrachtet höheren Adsorptionskapazität eines 3-dimensionalen Adsorbens böten sich zwei Verfahren an.

Zum einen könnte der pH-Wert der Lösung zukünftig bei ausreichender Verfügbarkeit preiswerten Stroms erneuerbarer Quellen anstatt chemisch durch Zugabe von Säure und Lauge elektrochemisch gesteuert werden. Ein saurer pH-Wert der Lösung forciert die Adsorption, anstatt die Aktivkohle wie bislang aufwendig ex situ thermisch zu regenerieren, würde die Regeneration zumindest bei kleinen polaren oder geladenen Fremdstoffen in situ durch Verschiebung des pH-Werts in den basischen Bereich erfolgen. Hierzu könnte ein Modul dem Festbettadsorber vorgeschaltet werden, in dem durch Wasserelektrolyse H^+ und OH^- Ionen erzeugt werden. Der während des Regenerations-schritts erzeugte Wasserstoff könnte darüber hinaus wirtschaftlich genutzt werden.

Die zweite Verfahrensvariante unter Ausnutzung der enormen Oberfläche eines Festbettadsorbens wäre eine in situ Regeneration durch einen sogenannten erweiterten Oxidationsprozess (engl. advanced oxidation process AOP). Durch das Anlegen höherer Spannungen respektive Stromdichten werden die organischen Kontaminanten durch direkte und/oder indirekte Oxidation mittels elektrochemisch erzeugter reaktiver Spezies abgebaut. Ziel dabei ist die vollständige Mineralisierung der organischen Komponenten zu CO_2 . Zahlreiche Studien demonstrierten hohe Regenerations-effizienzen.^[282] Allerdings sind auch hier aufgrund des erheblichen Potentialabfalls innerhalb des Festbetts die realisierbaren Schichtdicken begrenzt, ein eindeutiger Zusammenhang zwischen angelegter Spannung respektive Stromdichte und Regenerationseffizienz erkennbar.^[283] Für Bettstärken zwischen 3 und 11 cm wurden Spannungen zwischen 10 und 30 V beziehungsweise Stromdichten zwischen 20 und 50 mA/cm^2 eingesetzt.^[284] Mit der Regeneration durch erweiterte Oxidation sind jedoch zwei wesentliche Nachteile verbunden. Zum einen kommt es bei derart hohen Spannungen respektive Stromdichten zu massiver Degradation der Kohlenstoffmatrix, zum anderen verläuft die Oxidation völlig unkontrolliert, so dass bei nicht vollständiger Mineralisierung in abhängig von der Lösungszusammensetzung unerwünschte, weil toxische Abbauprodukte entstehen können.

Elektrosorptionsprozesse stellen eine interessante und vielversprechende Ergänzung zu etablierten stromlosen Wasserreinigungsverfahren dar. Jedoch sind insbesondere im Hinblick auf den kinetischen sowie sterischen Selektionsvorteil kleiner, anorganischer Ionen gegenüber größeren organischen Molekülen/Ionen noch Herausforderungen zu überwinden, die weiterer Forschungsarbeit bedürfen.

[281] Berenguer [2010]

[282] Berenguer [2010, 2010], Brown [2004], Garcia-Otón [2005]

[283] Brown [2004], Narbaitz [2009, 2012], Zhou [2006]

[284] Neti [2012], Sowmiya [2016], Wang [2009], Xiong [2002, 2003], Zhang [2002]

6. Literaturverzeichnis

- Aburub A. [2006], Phenobarbital interactions with derivatized activated carbon surfaces, *Journal of Colloid & Interface Science* 296, 1, 79-85
- Acedo-Ramos M. [1993], Oxidation of Activated Carbon in Liquid Phase. Study by FT-IR, *Spectroscopy Letters*, 26, 6, 1117-1137
- Adams R.N. [1958], Carbon Paste Electrodes, *Analytical Chemistry* 30, 9, 1576
- Adhoum N. [2004], Removal of phthalate on modified activated carbon, *Separation and Purification Technology*, 38, 3, 233-239
- Ahmadpour-Mobarakeh L. [2015], A zeolite modified carbon paste electrode as useful sensor for voltammetric determination of acetaminophen, *Materials Science & Engineering C* 49, 493-499
- Alkire R.C. [1983], Separation by Electrosorption of Organic Compounds in a Flow-Through Porous Electrode: I. Mathematical Model for One-Dimensional Geometry, *Journal of the Electrochemical Society* 130, 1, 85-93
- Alpay E., The linear driving force model for fast-cycle adsorption and desorption in a spherical particle, *Chemical Engineering Science* 47, 2, (1992), 499-502
- Ania C.O. [2005], Importance of Structural and Chemical Heterogeneity of Activated Carbon Surfaces for Adsorption of Dibenzothiophene, *Langmuir* 21, 17, 7752-7759
- Ania C.O. [2007], Mechanism of adsorption and electrosorption of bentazone on activated carbon cloth in aqueous solutions, *Water Research* 41, 15, 3372-3380
- Ania C.O. [2007], Electrochemically assisted adsorption/desorption of bentazone on activated carbon cloth, *Adsorption* 13, 579-586
- Anielak A.M. [2011], Significance of Zeta Potential in the Adsorption of Fulvic Acid on Aluminum Oxide and Activated Carbon, *Polish Journal of Environmental Studies* 20, 6, 1381-1386
- Antiochia R. [2004], Single-Wall Carbon Nanotube Paste Electrodes: a Comparison with Carbon Paste, Platinum and Glassy Carbon Electrodes via Cyclic Voltammetric Data, *Electroanalysis* 16, 17, 1451-1458
- Aranovich G.L. [1996], Multilayer Adsorption of Slightly Soluble Organic Compounds from Aqueous Solutions, *Journal of Colloid and Interface Science* 178, 764-769
- Armstrong R.D. [1968], Factors in the Design of Electrochemical Reactors, *Nature* 219, 94
- Ayranci E. [2001], Removal of phenol, phenoxide and chlorophenols from waste-waters by adsorption and electrosorption at high-area carbon felt electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 513, 2, 100-110
- Ayranci E. [2005], Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon-cloth, *Journal of Colloid and Interface Science* 284, 1, 83-88
- Ayranci E. [2005], Adsorption of phthalic acid and its esters onto high-area activated carbon-cloth studied by in situ UV-spectroscopy, *Journal of Hazardous Materials* 122, 1-2, 147-153
- Avraham E. [2010], Limitations of charge efficiency in capacitive deionization processes III: The behavior of surface oxidized activated carbon electrodes, *Electrochimica Acta* 56, 1, 441-447
- Bailleul G. [1953], *Aktive Kohle und ihre industrielle Verwendung*, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag Stuttgart
- Baldwin R.P. [1986], Voltammetric determination of traces of nickel (II) at a chemically modified electrode based on dimethylglyoxime-containing carbon paste, *Analytical Chemistry* 58, 1790-1798
- Bán A. [1998], Potential-Controlled Activated Carbon Adsorber Beds for Waste Water Treatment of Industrial Effluents, In: *Proceedings of the Symposium on: Energy and Electrochemical Processing for a Cleaner Environment* 97-28, The Electrochemical Society, 463-474
- Bán A. [1998], Fundamentals of electrosorption on activated carbon for wastewater treatment of industrial effluents, *Journal of Applied Electrochemistry* 28, 3, 227-236
- Bandosz T.J. [1992], Comparison of methods to assess surface acidic groups on activated carbons, *Analytical Chemistry* 64, 8, 891-895
- Bandosz T.J. [1993], Characterization of the surfaces of activated carbons in terms of their acidity constant distributions, *Carbon* 31, 7, 1193-1202
- Bandosz T.J. [2006], *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Elsevier
- Bansal R.C. [2005], *Activated Carbon Adsorption*, CRC Press
- Baoping J. [2012], Graphene nanosheets reduced by a multi-step process as high-performance electrode material for capacitive deionization, *Carbon* 50, 6, 2315-2321
- Bard A.J. [2001], *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2.Ed.
- Barisci J.N. [2000], Electrochemical studies of single-wall carbon nanotubes in aqueous solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 488, 2, 92-98
- Barrett E.P. [1951], The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen Isotherms, *Journal of the American Chemical Society* 73, 1, 373-380

- Barroso-Bogeat A. [2014], Electrical conductivity of activated carbon-metal oxide nanocomposites under compression: a comparison study, *Physical chemistry chemical physics* 16, 45, 25161-25175
- Barton S.S. [1984], A study of the surface oxides on carbon cloth by electrical conductivity, *Carbon* 22, 6, 481-485
- Barton S.S. [1997], Acidic and basic sites on the surface of porous carbon, *Carbon* 35, 9, 1361-1366
- Bathen D. [2001], *Adsorptionstechnik*, Springer
- Bayram E. [2010], Investigation of changes in properties of activated carbon cloth upon polarization and of electrosorption of the dye basic blue-7, *CARBON* 48, 6, 1718-1730
- Bayram E. [2011], A systematic study on the changes in properties of an activated carbon cloth upon polarization, *Electrochimica Acta* 56, 5, 2184-2189
- Bayram E. [2012], Electrosorption based waste water treatment system using activated carbon cloth electrode: electrosorption of benzoic acid from a flow-through electrolytic cell, *Separation and Purification Technology* 86, 15, 113-118
- Berenguer R. [2009], Effect of electrochemical treatments on the surface chemistry of activated carbon, *Carbon* 47, 4, 1018-1027
- Berenguer R. [2010], Electrochemical regeneration and porosity recovery of phenol-saturated granular activated carbon in an alkaline medium, *Carbon* 48, 10, 2734-2745
- Berenguer R. [2010], Comparison among chemical, thermal, and electrochemical regeneration of phenol-saturated activated carbon, *Energy Fuels* 24, 6, 3366-3372
- Berenguer R. [2012], A comparison between oxidation of activated carbon by electrochemical and chemical treatments, *Carbon* 50, 3, 1123-1134
- Berenguer R. [2019], Oxidation of Different Microporous Carbons by Chemical and Electrochemical Methods, *Frontiers in Materials* 6, 503-516
- Bhattacharjee S. [2016], DLS and zeta potential –What they are and what they are not?, *Journal of Controlled Release* 235, 337-351
- Biesheuvel P.M. [2007], Counterion volume effects in mixed electrical double layers, *Journal of Colloid and Interface Science* 316, 2, 490-499
- Biesheuvel P.M. [2011], Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space, *Journal of Colloid and Interface Science* 360, 1, 239-248
- Biesheuvel P.M. [2012], Electrochemistry and capacitive charging of porous electrodes in asymmetric multicomponent electrolytes, *Russian Journal of Electrochemistry* 48, 6, 580-592
- Biesheuvel P.M. [2014], Attractive forces in microporous carbon electrodes for capacitive deionization, *Journal Solid State Electrochemistry* 18, 1365-1376
- Biesheuvel P.M. [2015], Theory of Water Desalination by Porous Electrodes with Immobile Chemical Charge, *Colloids and Interface Science Communications* 9, 1-5
- Binder H. [1964], ÜBER DIE ANODISCHE OXYDATION VON AKTIVKOHLEN IN WÄSSRIGEN ELEKTROLYTEN, *Electrochimica Acta* 9, 3, 255-274
- Biniak S. [2001], Electrochemical Studies of Phenomena at Active Carbon-Electrolyte Solution Interfaces, In: *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 27, Marcel Dekker
- Biniak S. [2010], Influence of high-temperature treatment of granular activated carbon on its structure and electrochemical behavior in aqueous electrolyte solution, *Journal of Materials Research* 25, 8, 1617-1628
- Bismarck A. [1999], Basic surface oxides on carbon fibers, *Carbon* 37, 7, 1019-1027
- Bjelopavlic M. [1999], Adsorption of NOM onto Activated Carbon: Effect of Surface Charge, Ionic Strength, and Pore Volume Distribution, *Journal of Colloid and Interface Science* 210, 2, 271-280
- Blair J.W. [1960], Electrochemical Demineralization of Water with Porous Electrodes of Large Surface Area, *SALINE WATER CONVERSION*, 20, 206-223
- Bleda-Martinez M.J. [2005], Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials, *Carbon* 43, 13, 2677-2684
- Bleda-Martinez M.J. [2006], Chemical and electrochemical characterization of porous carbon materials, *Carbon* 44, 13, 2642-2651
- Blurton K.F. [1973], An electrochemical investigation of graphite surfaces, *Electrochimica Acta* 18, 11, 869-875
- Bockris J. O'M. [1963], On the structure of charged interfaces, *Proceedings of the Royal Society. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 274, 1356, 55-79
- Boehm H.P. [1964], Oberflächenoxyde des Kohlenstoffs, *Angewandte Chemie* 76, 17, 742-751
- Boehm H.P. [1970], Basische Oberflächenoxide auf Kohlenstoff—I. Adsorption von Säuren, *Carbon* 8, 2, 227-240
- Boehm H.P. [1994] Some Aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbon, *Carbon* 32, 5, 759-769

6. Literaturverzeichnis

- Boehm H.P. [2002], Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon* 40, 2, 145-149
- Bouhadana Y. [2010], Several basic and practical aspects related to electrochemical deionization of water, *Journal AIChE* 56, 779-789
- Bouhadana Y. [2011], Capacitive Deionization of NaCl Solutions at Non-Steady-State Conditions: Inversion Functionality of the Carbon Electrodes, *Journal of Physical Chemistry C* 115, 33, 16567-16573
- Bouhadana Y. [2011], A control system for operating and investigating reactors: The demonstration of parasitic reactions in the water desalination by capacitive de-ionization, *Desalination* 268, 1-3, 253-261
- Bowden F.P. [1950], *The friction and lubrication of solids*, Oxford University Press
- Bowen T.C. [2004], Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes, *Journal of Membrane Science* 245, 1-2, 1-33
- Brauer H. [1996], *Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik: Band 3: Additiver Umweltschutz: Behandlung von Abluft und Abgasen*, Springer
- Brown N.W. [2004], Atrazine removal using adsorption and electrochemical regeneration, *Water Research* 38, 13, 3067-3074
- Brown N.W. [2004], Electrochemical regeneration of a carbon-based adsorbent loaded with crystal violet dye, *Electrochimica Acta* 49, 20, 3269-3281
- Brunauer S. [1938], Emmett P., Teller E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society* 60, 2, 309-319
- Brunauer S. [1940], Deming L., Deming E., Teller E., On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, *Journal of the American Chemical Society* 62, 7, 1723-1732
- Cabot, Koehlert K., *Activated Carbon: Fundamentals and New Applications*, online Zugriff unter: <https://www.cabotcorp.com/solutions/products-plus/activated-carbon>
- Cañizares P., Combined adsorption and electrochemical processes for the treatment of acidic aqueous phenol wastes, *Journal Appl. Electrochem.* 34, 1, (2004), 111-117
- Cannon W.R. [1994], Sulfate Anion in Water: Model Structural, Thermodynamic, and Dynamic Properties, *Journal of Physical Chemistry* 98, 24, 6225-6230
- Card J.C. [1990], The Activated Carbon Electrode: A New, Experimentally-Verified Mathematical Model for the Potential Distribution, *Journal of the Electrochemical Society* 137, 9, 2736-2745
- Çeçen F. [2012], *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment*, WILEY-VCH
- Chambers C.A.H. [1967], Studies of the extraction of organic molecules into the carbon-paste electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 14, 3, 309-314
- Chapman D.L. [1913], A contribution to the theory of electrocapillarity, *Philosophical Magazine* 6, 25, 475-481
- Chen S.G. [1994], Theoretical Basis for the Potential Theory Adsorption Isotherms. The Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov Equations, *Langmuir* 10, 4244-4249
- Chen Z. [2013], Effects of ageing and incorporation of ion-exchange membrane on the electrosorption performance of activated carbon based electrodes modules, *Desalination Water Treatment* 51, 16-18, 3489-3496
- Chen Z. [2015], A study of electrosorption selectivity of anions by activated carbon electrodes in capacitive deionization, *Desalination* 369, 46-50
- Cheng P.-Z. [2003], Electrochemical responses from surface oxides present on HNO₃-treated carbons, *Carbon* 41, 11, 2057-2063
- Chern J.-M. [2001], Adsorption Isotherms of Benzoic Acid onto Activated Carbon and Breakthrough Curves in Fixed-Bed Columns, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 17, 3775-3780
- Chern J.-M. [2003], Competitive adsorption of benzoic acid and p-nitrophenol onto activated carbon, *Water Research* 37, 10, 2347-2356
- Chingombe P. [2005], Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon, *Carbon* 43, 15, 3132-3143
- Chmiola J. [2006], Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer, *Science* 313, 1760-1763
- Clogston J.D. [2011], Zeta Potential Measurement, In: *Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery*, Humana Press
- Coe J.V. [1994], Connecting cluster ions and bulk aqueous solvation. A new determination of bulk single ion solvation enthalpies, *Chemical Physics Letters* 229, 161-168
- Couret F. [1976], Study of the effectiveness of fixed flow-through electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry* 6, 417-423
- Cohen I., Enhanced charge efficiency in capacitive deionization achieved by surface-treated electrodes and by means of a third electrode, *Journal Phys. Chem. C* 115, 40, (2011), 19856-19863

- Cohen I. [2013], Long term stability of capacitive deionization processes for water desalination: the challenge of positive electrodes corrosion, *Electrochimica Acta* 106, 91-100
- Cohen I. [2015], The effect of the flow-regime, reversal of polarization, and oxygen on the long term stability in capacitive de-ionization processes, *Electrochimica Acta* 153, 106-114
- Condon J.B. [2019], *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption*, Elsevier
- Considine R. [2001], The influence of surface chemistry on activated carbon adsorption of 2-methylisoborneol from aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 179, 2-3, 271-280
- Contescu A. [1997], Surface acidity of carbons characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration, *Carbon* 35, 1, 83-94
- Contescu A. [1998]. Acid buffering capacity of basic carbons revealed by their continuous pK distribution, *Carbon* 36, 3, 247-58
- Conway B.E. [1999], Effective Ionic Radii and Hydration Volumes for Evaluation of Solution Properties and Ionic Adsorption, *Journal of Solution Chemistry* 28, 3, 163-192
- Conway B.E. [2002], Power limitations of supercapacitor operation associated with resistance and capacitance distribution in porous electrode devices, *Journal of Power Sources* 105, 2, 169-181
- Coughlin R.W. [1968], Role of Surface Acidity in the Adsorption of Organic Pollutants on the Surface of Carbon, *Environmental Science and Technology* 4, 2, 291-297
- Costa E. [1981], Adsorption of binary and ternary hydrocarbon gas mixtures on activated carbon: Experimental determination and theoretical prediction of the ternary equilibrium data, *AIChE Journal* 27, 1, 5-12
- Dabrowski A. [2001], Adsorption – from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science* 93, 1-3, 135-224
- Dai M. [1994], The Effect of Zeta Potential of Activated Carbon on the Adsorption of Dyes from Aqueous Solution: I. The Adsorption of Cationic Dyes: Methyl Green and Methyl Violet, *Journal of Colloid and Interface Science* 164, 1, 223-228
- Dai M. [1998], Mechanism of Adsorption for Dyes on Activated Carbon, *Journal of Colloid and Interface Science* 198, 1, 6-10
- Daifullah A.A.M [2003], Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX, *Coll. and Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects* 214, 1-3, 181-193
- Danekar A. [1998], Characterization of activated carbon, graphitized carbon fibers and synthetic diamond powder using TPD and DRIFTS, *Carbon* 36, 12, 1821-1831
- Daud W.M.A.W. [2010], Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon, *Journal of Natural Gas Chemistry* 19, 267-279
- deBoer J.H.de [1953], *The Dynamical Character of Adsorption*, Clarendon Press Oxford
- deBoer J.H.de [1956], Adsorption Phenomena, *Advances in Catalysis* 8, 17-161
- De Ligny C.L. [1970], Coupling between diffusion and convection in radial dispersion of matter by fluid flow through packed beds, *Chemical Engineering Science* 25, 7, 1177-1181
- deBoer J.H.de [1966], The t-curve of multimolecular N₂-adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science* 21, 4, 405-414
- Deshmukh B.K. [1987], Role of Solute in the Behaviour of Carbon Paste Electrodes, *Indian Journal of Chemistry* 26A, 315-319
- DiGiano F. A. [1973], Sorption kinetics in infinite experiments, *Journal Water Pollution Control Federation* 45, 4, 713-725
- Dombrowski R.J. [2000], Pore Size Analysis of Activated Carbons from Argon and Nitrogen Porosimetry Using Density Functional Theory. *Langmuir* 16, 11, 5041-5050
- Donaucarbon, Aktivkohle und ihre Anwendung, online Zugriff unter: <https://www.donau-carbon.com/Products-Solutions/Aktivkohle.aspx>
- Duan F. [2015], Desalination stability of capacitive deionization using ordered mesoporous carbon: Effect of oxygen-containing surface groups and pore properties, *Desalination* 376, 17-24
- Dubinin M.M. [1960], The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces, *Chemical Reviews* 60, 2, 235-241
- Dubinin M.M. [1966], *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker, 2.Ed.
- Dubinin M.M. [1971], Development of the concepts of volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents, *Russian Chemical Bulletin* 20, 1, 8-12
- Dubinin M.M. (1975), Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores, In: *Progress in Surface and Membrane Science* 9, Academic Press, 1-70
- Dubinin M.M. [1985], Generalization of the theory of volume filling of micropores to nonhomogeneous microporous structures, *Carbon* 23, 4, 373-380

6. Literaturverzeichnis

- DVGW Regelwerk [2011], Entfernung organischer Stoffe bei der Trinkwasseraufbereitung durch Adsorption an Aktivkohle, Arbeitsblatt W 239
- Dykstra J.E. [2016], On-line method to study dynamics of ion adsorption from mixtures of salts in capacitive deionization, *Desalination* 390, 47-52
- Dykstra J.E. [2017], Theory of pH changes in water desalination by capacitive deionization, *Water Research* 119, 178-186
- Ebie K. [2001], Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water, *Water Research* 35, 1, 167-179
- Eisinger R.S. [1990], Electrosorption: A case study on removal of dilute organics from water, *Environmental Progress & Sustainable Energy* 9, 4, 235-244
- El-Deen A.G. [2014], Hollow carbon nanofibers as an effective electrode for brackish water desalination using the capacitive deionization process, *New Journal of Chemistry* 38, 1, 198-205
- Eliad L. [2001], Ion Sieving Effects in the Electrical Double Layer of Porous Carbon Electrodes: Estimating Effective Ion Size in Electrolytic Solutions, *Journal Physical Chemistry B* 105, 29, 6880-6887
- El-Sayed Y. [2004], Adsorption of valeric acid from aqueous solution onto activated carbons: role of surface basic sites, *Journal of Colloid and Interface Science* 273, 1, 64-72
- Fabish T.J. [1984], Surface-chemistry and the carbon-black work function, *Carbon* 22, 1, 19-38
- Fanning P. [1993], A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation, *Carbon* 31, 5, 721-730
- Farmer J.C. [1996], Capacitive Deionization of NaCl and NaNO₃ Solutions with Carbon Aerogel Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society* 143, 1, 159-169
- Farmer J.C. [1996], Capacitive deionization of NH₄ClO₄ solutions with carbon aerogel electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry* 26, 1007-1018
- Figueiredo J.L. [1999], Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon* 37, 9, 1379-1389
- Foo K.Y. [2010], Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal* 156, 1, 2-10
- Fleischmann M. [1971], Fluidised bed electrodes: Part I. Polarisation predicted by simplified models, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 29, 2, 211-230
- Fowler R.H. [1939], *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, 431-450
- Frackowiak E. [2001], Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon* 39, 6, 937-950
- Franz M. [2000], Effect of the chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon, *Carbon* 38, 13, 1807-1819
- Frenkel J. [1946], *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford University Press
- Freundlich H. [1906], Über die Adsorption in Lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 57, 385-470
- Frumkin A. [1925], Electrocapillary Curve of Higher Aliphatic Acids and the State Equation of the Surface Layer, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 116, 466-486
- Frumkin A. [1925], On the Theory of Adsorption and Distribution, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 116, 501-504
- Frumkin A. [1925], Surface tension at the gas-liquid interface. Part III. Electrical properties of monomolecular layers formed by insoluble substances, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 116, 485-497
- Frumkin A. [1926], Adsorption of Electrolytes on Platinum Black, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 158, 84-86
- Fuente E. [2003], Basic Surface Oxides on Carbon Materials: A Global View, *Langmuir* 19, 8, 3505-3511
- Gabelich C.J. [2002], Electrosorption of inorganic salts from aqueous solution using carbon aerogels, *Environmental Science & Technology* 36, 13, 3010-3019
- Gamaethiralalage J.G. [2021], Recent advances in ion selectivity with capacitive deionization, *Energy & Environmental Science*, 14, 1095-1120
- Gamry, Understanding IR Compensation, <https://www.gamry.com/application-notes/instrumentation/understanding-ir-compensation/>
- Gao X. [2014], Enhancement of charge efficiency for a capacitive deionization cell using carbon xerogel with modified potential of zero charge, *Electrochemistry Communications* 39, 22-25
- Gao X. [2014], Dependence of the Capacitive Deionization Performance on Potential of Zero Charge Shifting of Carbon Xerogel Electrodes during Long-Term Operation, *Journal of the Electrochemical Society* 161, 12, E159-E166
- Gao X. [2015], Surface charge enhanced carbon electrodes for stable and efficient capacitive deionization using inverted adsorption-desorption behavior, *Energy & Environmental Science* 8, 897-909
- Gao X. [2015], Enhanced Salt Removal in an Inverted Capacitive Deionization Cell Using Amine Modified Microporous Carbon Cathodes, *Environmental Science & Technology* 49, 18, 10920-10926

- Gao X. [2016], Complementary surface charge for enhanced capacitive deionization, *Water Research* 92, 275-282
- Gao X. [2017], Capacitive Deionization Using Alternating Polarization: Effect of Surface Charge on Salt Removal, *Electrochimica Acta* 233, 249-255
- García Mullor S. [1996], Alcohol biosensor based on alcohol dehydrogenase and Meldola Blue immobilized into a carbon paste, *Talanta* 43, 5, 779-784
- García-Otón M. [2005], Electrochemical Regeneration of Activated Carbon Saturated with Toluene, *Journal of Applied Electrochemistry* 35, 319-325
- Ge Z. [2018], Capacitive deionization for nutrient recovery from wastewater with disinfection capability, *Environmental Science: Water Research & Technology* 4, 33-39
- George P. [1970], "Squiggle-H₂O". An enquiry into the importance of solvation effects in phosphate ester and anhydride reactions, *Biochimica et Biophysica Acta – Bioenergetics* 223, 1, 1-15
- Gholivand M.B. [2011], Voltammetric study of acetazolamide and its determination in human serum and urine using carbon paste electrode modified by gold nanoparticle, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 660, 1, 163-168
- Ghoneim E.M. [2010], Electrochemical determination of methocarbamol on a montmorillonite-Ca modified carbon paste, *Bioelectrochemistry* 79, 2, 241-247
- Gineys M. [2017], Behavior of activated carbon cloths used as electrode in electrochemical processes, *Chemical Engineering Journal* 310, 1, 1-12
- Glueckauf E. [1947], Theory of chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and the effectiveness of separation, *Journal of the Chemical Society* 149, 2, 1315-1321
- Glueckauf E. [1955], Theory of chromatography. Part 10. - Formulæ for diffusion into spheres and their application to chromatography, *Transactions of the Faraday Society* 51, 1540-1551
- Goertzen S.L. [2010], Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination, *Carbon* 48, 4, 1252-1261
- Golub D. [1987], The electrical double layer of carbon and graphite electrodes: Part IV. dependence of carbon electrode dimensions and electrical capacity on pH, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 227, 1-2, 41-53
- Gómez-Serrano V. [1999], Formation of oxygen structures by air activation. A study by FT-IR spectroscopy, *Carbon* 37, 10, 1517-1528
- Gosser D.K. [1993], *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, Wiley-VCH
- Gouy M. [1910], Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, *Journal de Physique Théorique et Appliquée* 9, 1, 457-468
- Grahame D.C. [1947], The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity, *Chemical Reviews* 41, 3, 441-501
- Gregg S.J. [1982], *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press 2.Ed.
- Grevillot G. [1989], Separation processes based on electrosorption phenomena, In: *Adsorption: Science and Technologie*, Kluwer Academic Publishers
- Guiochon G. [2006], *Fundamentals of preparative and nonlinear chromatography*, Elsevier Academic Press 2.Ed.
- Gurvich L.G. [1985], On the physico-chemical force of attraction, *Journal of the Physical and Chemical Society of Russia* 47, 805-827
- Guyes E.N. [2019], Enhancing the ion size-based selectivity of capacitive deionization electrodes, *Environmental Science & Technology* 53, 8447-8454
- Haghseresht F. [2002], Effects of the solute ionization on the adsorption of aromatic compounds from dilute aqueous solutions by activated carbon, *Langmuir* 18, 5, 1574-1579
- Halbert M.K. [1985], Electrocatalytic and analytical response of cobalt phthalocyanine containing carbon paste electrodes, *Analytical Chemistry* 57, 3, 591-595
- Halsey G.D. [1948], Physical Adsorption on Non-Uniform Surfaces, *Journal of Chemical Physics* 16, 10, 931-937
- Hamann C. H. [2005], *Elektrochemie*, Wiley-VCH, 4.Auflage
- Han Y.H. [2006], Electrochemically enhanced adsorption of phenol on activated carbon fibers in basic aqueous solution, *Journal of Colloid & Interface Science* 299, 2, 766-771
- Han Y.H. [2007], Electrochemical enhancement of adsorption capacity of activated carbon fibers and their surface physicochemical characterizations, *Electrochimica Acta* 52, 9, 3075-3081
- Han L. [2014], Exploring the impact of pore size distribution on the performance of carbon electrodes for capacitive deionization, *Journal Colloid Interface Science* 430, 93-99
- Haro M. [2011], Stability of a carbon gel electrode when used for the electro-assisted removal of ions from brackish water, *Carbon* 49, 12, 3723-3730

6. Literaturverzeichnis

- Hassanvand A. [2018], A comparison of multicomponent electrosorption in capacitive deionization and membrane capacitive deionization, *Water Research* 131, 100-109
- Hawks S.A. [2019], Using Ultramicroporous Carbon for the Selective Removal of Nitrate with Capacitive Deionization, *Environmental Science Technology*, 53, 18, 10863-10870
- Haydar S. [2000], Regularities in the temperature-programmed desorption spectra of CO₂ and CO from activated carbons, *Carbon* 38, 9, 1297-1308
- He D. [2016], Faradaic Reactions in Water Desalination by Batch-Mode Capacitive Deionization, *Environmental Science Technology Letters* 3, 5, 222-226
- Helmholtz H.v [1879], Studien über elektrische Grenzschichten, *Wiedemanns Annalen* 7, 337-382
- Hemmatifar A. [2017], Equilibria model for pH variations and ion adsorption in capacitive deionization electrodes, *Water Research* 122, 387-397
- Henry W. [1803], Experiments on the quantity of gases absorbed by water at different temperatures and under different pressures, *Transactions of the Royal Society of London*. 93, 29-43
- Hernández L. [1988], Determination of copper(II) with a carbon paste electrode modified with an ion-exchange resin, *The Analyst* 113, 1, 41-43
- Hiddleston J.N. [1970], CURRENT/POTENTIAL RELATIONSHIPS AND POTENTIAL DISTRIBUTION IN FLUIDIZED BED ELECTRODES, *Electrochimica Acta* 15, 3, 431-434
- Higashi K. [1963], Surface Diffusion Phenomena in Gaseous Diffusion. I. Surface Diffusion of pure Gas, *Journal of the Atomic Energy Society Japan* 5, 10, 846-853
- Hill T.L. [1946], Statistical Mechanics of Multimolecular Adsorption I, *Journal of Chemical Physics* 14, 4, 263-267
- Hill T.L. [1946], Statistical Mechanics of Multimolecular Adsorption II. Localized and Mobile Adsorption and Absorption, *Journal of Chemical Physics* 14, 4, 441-453
- Hill T.L. [1949], Statistical Mechanics of Adsorption VI, Localized Unimolecular Adsorption on a Heterogeneous Surface, *Journal of Chemical Physics* 17, 9, (1949), 762-771
- Hill T.L. [1952], Theory of Physical Adsorption, *Advances in Catalysis* 4, 211-258
- Holm R. [1941], *Die technische Physik der elektrischen Kontakte*, Springer
- Horvath G. [1983], Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 16, 470-5
- Hou C.-H. [2006], Electrosorption capacitance of nanostructured carbon-based materials, *Journal Colloid & Interface Science* 302, 1, 54-61
- Howe K.J. [2012], *Water Treatment: Principles and Design*, John Wiley & Sons
- Hsieh C.-T. [2002], Influence of oxygen treatment on electric double-layer capacitance of activated carbon fabrics, *Carbon* 40, 5, 667-674
- Hu C.-C. [2004], Effects of electrolytes and electrochemical pretreatments on the capacitive characteristics of activated carbon fabrics for supercapacitors, *Journal of Power Sources* 125, 2, 299-308
- Huang Z.-H. [2012], Relation between the Charge Efficiency of Activated Carbon Fiber and Its Desalination Performance, *Langmuir* 28, 11, 5079-5084
- Huang X. [2020], Identifying the function of activated carbon surface chemical properties in the removability of two common odor compounds, *Water Research* 178, 115797
- Hutin D. [1977], Experimental study of copper deposition in a fluidized bed electrode, *Journal of Applied Electrochemistry* 7, 463-471
- Hutson N.D. [1997], Theoretical basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) adsorption isotherm equation, *Adsorption* 3, 189-195
- Huyskens C. [2013], Capacitive deionization for water treatment: Screening of key performance parameters and comparison of performance for different ions, *Desalination* 328, 8-16
- Hwang S.-T. [1966], Surface Diffusion in microporous media, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 44, 2, 82-89
- Ishizaki C. [1981], Surface oxide structures on a commercial activated carbon, *Carbon* 19, 6, 409-412
- Jackson T. A. [1975], Humic matter in natural waters and sediments, *Soil Science* 119, 1, 56-64
- Jae J. [2011], Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion, *Journal of Catalysis* 279, 257-268
- Jankowska H. [1981], Investigations of the electrochemical properties of activated carbon and carbon black, *Electrochimica Acta* 26, 12, 1861-1866
- Jankowska H. [1991], *Active Carbon*, Ellis Horwood Limited
- Jarvie M.E. [2005], Simulating the performance of fixed-bed granular activated carbon adsorbers: Removal of synthetic organic chemicals in the presence of background organic matter, *Water Research* 39, 11, 2407-2421
- Jemmelin D. [2020], Development of a new bisphenol A electrochemical sensor based on a cadmium(II) porphyrin modified carbon paste electrode, *RSC Advances* 10, 31740-31747

- Jenkins H.D.B. [1979], Reappraisal of thermochemical radii for complex ions, *Journal of Chemical Education* 56, 9, 576-577
- Jiang J. [2019], Phosphorus removal mechanisms from domestic wastewater by membrane capacitive deionization and system optimization for enhanced phosphate removal, *Process Safety and Environmental Protection* 126, 44-52
- Johnson A.M. [1971], Desalting by Means of Porous Carbon Electrodes, *Journal of the Electrochemical Society* 118, 3, 510-517
- Julien F. [1998], Relationship between chemical and physical surface properties of activated carbon, *Water Research* 32, 11, 3414-3424
- Kalcher K. [1990], Chemically Modified Carbon Paste Electrodes in Voltammetric Analysis, *Electroanalysis* 2, 419-433
- Kalcher K. [1995], Sensors based on carbon paste in electrochemical analysis, *Electroanalysis* 7, 1, 5-22
- Kalcher K. [2006], Heterogeneous Carbon Electrochemical Sensors, *Encyclopedia of Sensors* 4, 283-429
- Kalcher K. [2012], *Electroanalysis with Carbon Paste Elektrodes*, CRC Press
- Kalluri R.K [2013], Unraveling the potential and pore-size dependent capacitance of slit-shaped graphitic carbon pores in aqueous electrolytes, *Physical Chemistry Chemical Physics* 15, 2309-2320
- Kaneko Y. [1995], Evaluation of Low Concentrated Hydrophilic Sites on Microporous Carbon Surfaces with an X-ray Photoelectron Spectroscopy Ratio Method, *Langmuir* 11, 3, 708-710
- Kang J. [2014], Comparison of salt adsorption capacity and energy consumption between constant current and constant voltage operation in capacitive deionization, *Desalination* 352, 52-57
- Kangasniemi K.H. [2004], Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions, *Journal of the Electrochemical Society* 151, 4, E125-E132
- Karanfil T. [1999], Role of Granular Activated Carbon Surface Chemistry on the Adsorption of Organic Compounds. 1. Priority Pollutants, *Environmental Science & Technology* 33, 18, 3217-3224
- Karanfil T. [1999], Role of Granular Activated Carbon Surface Chemistry on the Adsorption of Organic Compounds. 2. Natural Organic Matter, *Environmental Science & Technology* 33, 18, 3225-3233
- Karanfil T. [2004], Trichloroethylene adsorption by fibrous and granular activated carbons, *Environmental science & technology* 38, 22, 5834-5841
- Karge H.G. [2008], *Molecular Sieves 7: Adsorption and Diffusion*, Springer, 2008
- Kärger J. [2012], *Diffusion in Nanoporous Materials*, Wiley-VCH
- Kast W. [1981], Adsorption aus der Gasphase - Grundlagen und Verfahren, *Chemie Ingenieur Technik* 53, 3, 160-172
- Kast W. [1988], *Adsorption aus der Gasphase*, VCH
- Kastening B. [1986], Electrochemical polarization of activated carbon and graphite powder suspensions : Part II. Exchange of ions between electrolyte and pores, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 214, 1-2, 295-302
- Kastening B. [1997], Electronic properties and double layer of activated carbon, *Electrochimica Acta* 42, 18, 2789-2799
- Kastening B. [2005], Properties of electrolytes in the micropores of activated carbon, *Electrochimica Acta* 50, 12, 2487-2498
- Kienle v. H. [1980], *Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung*, Ferdinand Enke Verlag
- Kilduff J.E. [1996], Adsorption of Natural Organic Polyelectrolytes by Activated Carbon: A size Exclusion Chromatography Study, *Environmental Science and Technology* 30, 4, 1336-1343
- Kilduff J.E. [1999], Sorption of TCE by Humic-Preloaded Activated Carbon: Incorporating Size-Exclusion and Pore Blockage Phenomena in a Competitive Adsorption Model, *Environmental Science and Technology* 33, 2, 250-256
- Kim T. [2013], Relationship between capacitance of activated carbon composite electrodes measured at a low electrolyte concentration and their desalination performance in capacitive deionization, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 704, 169-174
- Kim T. [2015], Enhanced charge efficiency and reduced energy use in capacitive deionization by increasing the discharge voltage, *Journal Colloid Interface Science* 446, 317-326
- Kim T. [2016], Hydrogen peroxide generation in flow-mode capacitive deionization, *Journal Electroanalytical Chemistry* 776, 101-104
- Kinoshita K. [1973], Potentiodynamic analysis of surface oxides on carbon blacks, *Carbon* 11, 4, 403-411
- Kinoshita K. [1988], *Carbon - Electrochemical and Physicochemical Properties*, JohnWiley & Sons
- Kiriukhin M.Y. [2002], Dynamic hydration numbers for biologically important ions, *Biophysical Chemistry* 99, 2, 155-168
- Klose E. [1993], *Kohlenstoffadsorbentien für den Umweltschutz*, Freiburger Forschungshefte A 829, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie

6. Literaturverzeichnis

- Kohl S. [2010], Quantification of oxygen surface groups on carbon materials via diffuse reflectance FT-IR spectroscopy and temperature programmed desorption, *Catalysis Today* 150, 1-2, 67-70
- Koppitz F.D. [1984], The electrosorption valency of organic electrosorbates: Part I. Aliphatic compounds, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 170, 1-2, 5-26
- Koresh J. [1977], Double Layer Capacitance and Charging Rate of Ultramicroporous Carbon Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society* 124, 9, 1379-1385
- Kortüm G [1972], *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie, 5.Auflage
- Kötz R. [2000], Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta* 45, 15-16, 2483-2498
- Kreysa G. [1975], Comparative investigations of packed and fluidized bed electrodes with non-conducting and conducting particles, *Journal of Applied Electrochemistry* 5, 305-312
- Kreysa G. [1976], Reaktions- und verfahrenstechnische Aspekte elektrochemischer Fest- und Wirbelbett-Zellen, *Chemie Ingenieur Technik* 48, 10, 852-860
- Kreysa G. [1978], KINETIC BEHAVIOUR OF PACKED AND FLUIDISED BED ELECTRODES, *Electrochimica Acta* 23, 12, 1351-1359
- Kümmel R. [1990], Adsorption aus wässrigen Lösungen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie
- Kunz P. [1992], *Behandlung von Abwasser*, Vogel, 3.Auflage
- Landers J. [2013], Density functional theory methods for characterization porous materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 437, 3-3
- Langmuir I. [1916], THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS, *Journal of the American Chemical Society* 38, 11, 2221-2295
- Langmuir I. [1917], THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. II. LIQUIDS, *Journal of the American Chemical Society* 39, 9, 1848-1906
- Langmuir I. [1918], THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM, *Journal of the American Chemical Society* 40, 9, 1361-1403
- Lastoskie C. [1993], Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach, *Journal of Physical Chemistry*, 97, 18, 4786-4796
- Laszlo K. [2001], Surface characterization of polyethyleneterephthalate (PET) based activated carbon and the effect of pH on its adsorption capacity from aqueous phenol and 2,3,4-trichlorophenol solutions, *Carbon* 39, 13, 1945-1953
- Lawrence N.S. [2004], Detection of homocysteine at carbon nanotube paste electrodes, *Talanta* 63, 2, 443-449
- Lee J.-H. [2010], Electrode reactions and adsorption/desorption performance related to the applied potential in a capacitive deionization process, *Desalination* 258, 1-3, 159-163
- Leon y Leon C.A. [1992], Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon, *Carbon* 30, 5, 797-811
- Leon y Leon C.A. [1994], Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces, In: *Chemistry and Physics of Carbon* 24, Marcel Dekker, 213-310
- Levi G. [2015], Probing the chemical nature of surface oxides during coal char oxidation by high-resolution XPS, *Carbon* 90, 181-196
- Li J. [1999], Extension of the platform of applicability of the SM5.42R universal solvation model, *Theoretical Chemistry Accounts* 103, 9-63
- Li L. [2002], Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution, *Carbon* 40, 12, 2085-2100
- Li Q. [2003], Pore blockage effect of NOM on atrazine adsorption kinetics of PAC: the roles of PAC pore size distribution and NOM molecular weight, *Water Research* 37, 20, 4863-4872
- Li L. [2009], Ordered mesoporous carbons synthesized by a modified sol-gel process for electrosorptive removal of sodium chloride, *Carbon* 47, 3, 775-781
- Li H. [2011], A comparative study on electrosorptive behavior of carbon nanotubes and graphene for capacitive deionization, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 653, 1-2, 40-44
- Li Z. [2015], 3D porous graphene with ultrahigh surface area for microscale capacitive deionization, *Nano Energy* 11, 711-718
- Lin C. [1999], Correlation of double-layer capacitance with the pore structure of sol-gel derived carbon xerogels, *Journal of the Electrochemical Society* 146, 10, 3639-3643
- Lindqvist J. [1974], A STUDY OF SEVEN DIFFERENT CARBON PASTE ELECTRODES, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 52, 37-46
- Lippens B.C. [1964], Studies on pore systems in catalysts I. The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation, *Journal of Catalysis* 3, 1, 32-37
- Lippens B.C. [1965], Studies on pore systems in catalysts: V. The t method, *Journal of Catalysis* 4, 3, 319-323

- Liu C.-C. [1995], Measurements of electrical properties of a carbon black, *Carbon*, 33, 12, 1699-1708
- Liu H.-Y. [2005], A simplified preparation of mesoporous carbon and the examination of the carbon accessibility for electric double layer formation, *Carbon* 43, 3, 559-566
- Liu P.-I. [2016], Comparative insight into the capacitive deionization behavior of the activated carbon electrodes by two electrochemical techniques, *Desalination* 379, 34-41
- Lopez-Ramon M. V. [1999], On the characterization of acid and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon* 37, 8, 1215-1221
- Lozano-Castelló D. [2003], Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte, *Carbon* 41, 9, 1765-1775
- Lowell S. [2004], *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer
- Lu D. [2017], Optimization of the voltage window for long-term capacitive deionization stability, *Desalination* 424, 53-61
- Mahajan O.P. [1980], Surface-treated activated carbon for removal of phenol from water, *Separation Science and Technology* 15, 10, 1733-52
- Mahanthesh K. R. [2013], Pretreated/Carbon paste electrode based voltammetric sensors for the detection of dopamine in presence of ascorbic acid and uric acid, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 703, 1-8
- Mantell C. L. [1968], *Carbon and Graphite Handbook*, Interscience Publishers/Wiley
- Marcus Y. [1988], Ionic Radii in Aqueous Solutions, *Chemical Reviews* 88, 8, 1475-1498
- Marcus Y. [1991], Thermodynamics of Solvation of Ions Part 5, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* 87, 18, 2995-2999
- Margreitter C. [2017], Update on Phosphate and Charged Post-Translationally Modified Amino Acid Parameters in the GROMOS Force Field, *Journal of Computational Chemistry* 38, 714-720
- Marsh H. [2006], *Activated Carbon*, Elsevier
- Mashhadizadeh M.H. [2013], Electrochemical investigation of clozapine at TiO₂ nanoparticles modified carbon paste electrode and simultaneous adsorptive voltammetric determination of two antipsychotic drugs, *Electrochimica Acta* 87, 816-823
- Mattson J.S. [1969], Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols, *J. Colloid Interface Sci.* 31, 1, 116-30
- Mattson J.S. [1971], *Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution*, Marcel Dekker
- Mazloum-Ardakani M. [2011], New strategy for simultaneous and selective voltammetric determination of norepinephrine, acetaminophen and folic acid using ZrO₂ nanoparticles-modified carbon paste electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical* 151, 1, 243-249
- McCreary J.J. [1980], Characterization and activated carbon adsorption of several humic substances, *Water Research* 14, 2, 151-160
- Menéndez J.A. [1995], On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons, *Carbon* 33, 11, 1655-1657
- Menéndez J.A. [1996], On the Modification and Characterization of Chemical Surface Properties of Activated Carbon: In the Search of Carbons with Stable Basic Properties, *Langmuir* 12, 18, 4404-4410
- Menéndez J.A. [1997], On the Modification and Characterization of Chemical Surface Properties of Activated Carbon: Microcalorimetric, Electrochemical, and Thermal Desorption Probes, *Langmuir* 13, 3414-3421
- Mersmann A.B. [2005], *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Methoden*, Springer
- Milazzo G. [1980], *Elektrochemie: Grundlagen und Anwendungen*, Birkhäuser, 2. Auflage
- Momma T. [1996], Electrochemical modification of active carbon fiber electrode and its application to double-layer capacitor, *Journal of Power Sources* 60, 2, 249-253
- Monson P.A. [2012], Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory, *Microporous and Mesoporous Materials* 160, 47-66
- Montes-Morán M.A. [1998], Contribution of the Basal Planes to Carbon Basicity: An Ab Initio Study of the H₃O⁺- π Interaction in Cluster Models, *Journal of Physical Chemistry B* 102, 29, 5595-5601
- Montes-Morán M.A. [2004], On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview, *Carbon* 42, 7, 1219-1225
- Moore B.C. [2001], Changes in GAC pore structure during full-scale water treatment at Cincinnati, *Carbon* 39, 6, 789-807
- Moreno-Castilla C. [2000], Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon* 38, 14, 1995-2001
- Moreno-Castilla C. [2004], Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon* 42, 1, 83-94

6. Literaturverzeichnis

- Mossad M. [2013], Evaluation of the salt removal efficiency of capacitive deionisation: Kinetics, isotherms and thermodynamics, *Chemical Engineering Journal* 223, 704-713
- Moutcine A. [2018], Electrochemical determination of trace mercury in water sample using EDTA-CPE modified electrode, *Sensing and Bio-Sensing Research* 17, 30-35
- Mubita T.M. [2019], Selective adsorption of nitrate over chloride in microporous carbons, *Water Research* 164, 114885-114893
- Müller G. [1980], Adsorption of weak organic electrolytes from aqueous solution on activated carbon. Effect of pH, *Journal of Physical Chemistry* 84, 4, 369-376
- Müller M. [1994], The double layer of activated carbon electrodes: Part 1. The contribution of ions in the pores, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 374, 1-2, 149-158
- Myers A.L. [1965], Thermodynamics of mixed gas adsorption, *AIChE Journal*, 11 (1), 121-127
- Narbaitz R.M. [1994], Adsorption of 1,1,2-trichloroethane from river water, *Journal of Environmental Engineering* 120, 6, 1400-1415
- Narbaitz R.M. [1994], Electrochemical regeneration of activated carbon, *Water Research* 28, 8, 1771-1778
- Narbaitz R.M. [2009], Electrochemical regeneration of granular activated carbons loaded with phenol and natural-organic matter, *Environmental Technology* 30, 1, 27-36
- Narbaitz R.M. [2012], Electrochemical reactivation of granular activated carbon: Impact of reactor configuration, *Chemical Engineering Journal* 197, 414-423
- Neeb R. [1972], Zur Verwendung von Kohlepastelektroden in der Voltammetrie, *Zeitschrift für Analytische Chemie* 262, 5, 339-343
- Neti R.N. [2012], Efficient degradation of Reactive Blue 4 in carbon bed electrochemical reactor, *Chemical Engineering Journal* 184, 23-32
- Newcombe G. [1997], Influence of characterized natural organic matter on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol, *Water Research* 31, 5, 1065-1073
- Newcombe G. [1999], Charge vs. porosity - some influences on the adsorption of natural organic matter (NOM) by activated carbon, *Water Science and Technology* 40, 9, 191-198
- Newcombe G. [2002], Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon II. Competitive Effects, *Carbon* 40, 12, 2147-2156
- Nian Y.-R. [2002], Nitric Acid Modification of Activated Carbon Electrodes for Improvement of Electrochemical Capacitance, *Journal of The Electrochemical Society* 149, 8, (2002), A1008-A1014
- Nian Y.-R. [2003], Influence of surface oxides on the impedance behavior of carbon-based electrochemical capacitors, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 540, 2, (2003), 119-127
- Nie L. [2007], Enhanced electrochemical detection of DNA hybridization with carbon nanotube modified paste electrode, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 7, 2, 560-564
- Nightingale E.R. [1959], Phenomenological theory of ion solvation: effective radii of hydrated ions, *Journal of Physical Chemistry* 63, 9, 1381-1387
- Niu J. [2002], Development of techniques for purification of wastewaters: removal of pyridine from aqueous solution by adsorption at high-area C-cloth electrodes using in situ optical spectrometry, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 521, 1-2, 16-28
- Niu J. [2002], Molecular structure factors in adsorptive removal of pyridinium cations, 1,4-pyrazine and 1-quinoline at high-area C-cloth electrodes for waste-water remediation, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 529, 2, 84-96
- Niu J. [2006], Requirements for performance characterization of C double-layer supercapacitors: Applications to a high specific-area C-cloth material, *Journal of power sources* 156, 2, 725-740
- Noda T. [1966], The Electrical Resistivity of Carbon Black under Compression, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 39, 829-833
- Noked M. [2009], The Rate-Determining Step of Electroadsorption Processes into Nanoporous Carbon Electrodes Related to Water Desalination, *Journal of Physical Chemistry C* 113, 51, 21319-21327
- Oh H.-J. [2006], Nanoporous activated carbon cloth for capacitive deionization of aqueous solution, *Thin Solid Films* 515, 1, 220-225
- Oliveira L.C.A. [2004], The effect of H₂ treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H₂O₂ decomposition, *Carbon* 42, 11, 2279-2284
- Olivier J.P. [1994], Determination of Pore Size Distribution from Density Functional Theory: A Comparison of Nitrogen and Argon Results, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 87, 81-89
- Omosebi A. [2014], Asymmetric Electrode Configuration for Enhanced Membrane Capacitive Deionization, *Applied Materials & Interfaces* 6, 15, 12640-12649
- Oren Y. [2008], Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment—past, present and future (a review), *Desalination* 228, 1-3, 10-29

- Otake Y. [1993], Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment, *Carbon* 31, 1, 109-121
- Othman M.Z. [2001], Removal of dissolved organic compounds in fixed-bed columns, *Water Research* 35, 12, 2943-2949
- Oyarzun D.I. [2018], Ion selectivity in capacitive deionization with functionalized electrode: theory and experimental validation, *Water Research X* 1, 100008
- Pakula M. [2002], Influence of progressive surface oxidation of nitrogen-containing carbon on its electrochemical behaviour in phosphate buffer solutions, *Carbon* 40, 11, 1873-1881
- Pan L. [2009], Electrosorption of anions with carbon nanotube and nanofiber composite film electrodes, *Desalination* 244, 1-3, 139-143
- Pandolfo A.G. [2006], Carbon properties and their role in super-capacitors, *Journal of Power Sources* 157, 1, 11-27
- Pandolfo A.G. [2010], The Influence of Conductive Additives and Inter-Particle Voids in Carbon EDLC Electrodes, *FUEL CELLS* 10, 5, 856-864
- Papirer E. [1987], Contribution to the study of basic surface groups on carbons, *Carbon* 25, 2, 243-247
- Papirer E. [1991], Surface groups on nitric acid oxidized carbon black samples determined by chemical and thermodesorption analyses, *Carbon* 29, 1, 69-72
- Parfitt G.D. [1983], Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface, Academic Press Inc
- Pauling L. [1960], The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals, Cornell University Press, 3th Ed.
- Pelekani C. [1999], Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size, *Water Research* 33, 5, 1209-1219
- Pelekani C. [2000], Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution, *Carbon* 38, 10, 1423-1436
- Pendleton P. [2002], Activated carbon oxygen content influence on water and surfactant adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science* 246, 2, 235-240
- Pereira M.F.R. [2003], Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups, *Carbon* 41, 4, 811-821
- Pickett D.J. [1975], An approximate design relationship for a fluidized bed electrode operating under conditions of mass transfer control, *Journal of Applied Electrochemistry* 5, 101,103
- Pierce C. [1960], THE FRENKEL-HALSEY-HILL ADSORPTION ISOTHERM AND CAPILLARY CONDENSATION, *Journal of Physical Chemistry* 64, 9,1184-1187
- Plieth W.J. [1968], Thermodynamik der Phasengrenze Metall/Elektrolyt reversibler Elektroden, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 72, 6, 673-680
- Pliuta K. [2018], Development of a novel voltammetric sensor for the determination of quercetin on an electrochemically pretreated carbon-paste electrode, *Analytical Methods* 10, 12, 1472-1479
- Polovina M. [1997], Surface characterization of oxidized activated carbon cloth, *Carbon* 35, 8, (1997), 1047-1052
- Porada S. [2012], Water Desalination Using Capacitive Deionization with Microporous Carbon Electrodes, *Applied Materials & Interfaces* 4, 3, 1194-1199
- Porada S. [2012], Effect of electrode thickness variation on operation of capacitive deionization, *Electrochimica Acta* 75, 148-156
- Porada S. [2013], Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization, *Progress in Materials Science* 58, 8, 1388-1442
- Porada S. [2013], Direct prediction of the desalination performance of porous carbon electrodes for capacitive deionization, *Energy Environmental Science* 6, 3700-3712
- Porada S. [2015], Capacitive deionization using biomass-based microporous salt-templated heteroatom-doped carbons, *ChemSusChem* 8, 11,1867-1874
- Posey F.A. [1966], Theory of potentiostatic and galvanostatic charging of the double layer in porous electrodes, *Journal of the Electrochemical Society* 113, 2, 176-184
- Prober R. [1975], Interaction of activated carbon with dissolved oxygen, *Journal AICHE* 21, 6, 1200-1204
- Proctor A. [1982], X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fibre surfaces. I. carbon fibre spectra and the effects of heat treatment, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 27, 1, 39-56
- Proctor A. [1983], X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fibre surfaces—II: The effect of electrochemical treatment, *Carbon* 21, 1, 53-59
- Pugazhenthiran N. [2015], Cellulose Derived Graphenic Fibers for Capacitive Desalination of Brackish Water, *Applied Material Interfaces* 7, 20156-20163
- Qu D.Y. [1998], Studies of activated carbons used in double-layer capacitors, *Journal of Power Sources* 74, 99-107

6. Literaturverzeichnis

- Qu D. [2002], Studies of activated carbons used in double-layer capacitors, *Journal of Power Sources* 109, 2, 403-411
- Radke C.J. [1972], Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution of activated carbon, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 11, 4, 445-451
- Radke C.J. [1972], Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute liquid solutions, *AIChE Journal* 18 (4), 761-768
- Radovic L.R. [1997], An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons, *Carbon* 35, 9, 1339-1348
- Radovic L.R. [2001], Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions, In: *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 27, 227-405
- Ramadoss R. [2018], Adsorption of Chromium Using Blue Green Algae-Modeling and Application of Various Isotherms, *International Journal of Chemical Technology* 10, 1, 1-22
- Randtke S. J. [1983], Evaluating GAC adsorptive capacity, *Journal American Water Works Association* 75, 8, 406-413
- Ravichandran K. [1984], Enhanced voltammetric response by electrochemical pretreatment of carbon paste electrodes, *Analytical Chemistry* 56, 9, 1744-1747
- Redlich O. [1959], A useful adsorption isotherm, *Journal of Physical Chemistry* 63, 1024-1024
- Rice M. [1983], Graphite paste electrodes: : Effects of paste composition and surface states on electron-transfer rates, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 143, 1-2, 89-102
- Richens D.T. [1997], *The Chemistry of Aqua Ions. Synthesis, Structure and Reactivity: A Tour through the Periodic Table of the Elements*, Wiley
- Robens E. [2010], Poröse Materialien – Kurze Vor- und Frühgeschichte, *Chemie Ingenieur Technik* 82, 6, 763-768
- Rodríguez-Reinoso F. [1998], Textural and chemical characterization of microporous carbons, *Advances in Colloid and Interface Science* 76-77, 271-294
- Rogers K.R. [2000], Improved selective electrocatalytic oxidation of phenols by tyrosinase-based carbon paste electrode biosensor, *Electrochimica Acta* 45, 25-26, 4373-4379
- Rolle D. [1987], The electrosorption valency of organic electrosorbates: Part II. Aromatic & heterocyclic compounds, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 229, 1-2, 141-164
- Rong C. [2005], Electrosorption of thiocyanate anions on active carbon felt electrode in dilute solution, *Journal of Colloid and Interface Science* 290, 1, 190-195
- Rouquerol J. [1994], Recommendations for the Characterization of Porous Solids, IUPAC Technical Report, *Pure and Applied Chemistry* 66, 8, 1739-1758
- Rouquerol J. [2013], *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, 2.Ed.
- Rosseinsky D.R. [1965], ELECTRODE POTENTIALS AND HYDRATION ENERGIES. THEORIES AND CORRELATIONS, *Chemical Reviews* 65, 4, 467-490
- Rubianes M.D. [2003], Carbon nanotubes paste electrode, *Electrochemistry Communications* 5, 8, 689-694
- Ruthven D.M. [1984], *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley-VCH
- Saby C. [1995], Glucose sensor based on carbon paste electrode incorporating poly(ethylene glycol) - modified glucose oxidase and various mediators, *Analytica Chimica Acta* 304, 1, 33-39
- Saha B. [2001], Study of Activated Carbon After Oxidation and Subsequent Treatment: Characterization, Process Safety and Environmental Protection 79, 4, 211-217
- Salame I.I. [1999], Experimental Study of Water Adsorption on Activated Carbons, *Langmuir* 15, 2, 587-593
- Salame I.I. [1999], Study of Water Adsorption on Activated Carbons with Different Degrees of Surface Oxidation, *Journal of Colloid and Interface Science* 210, 367-374
- Salitra G. [2000], Carbon Electrodes for Double-Layer Capacitors I. Relations Between Ion and Pore Dimensions, *Journal of the Electrochemical Society* 147, 7, 2486-2493
- Sánchez-González J. [2005], Electrical conductivity of carbon blacks under compression, *Carbon* 43, 4, 741-747
- Sathisha T.V. [2012], Clay modified carbon paste electrode for the voltammetric detection of dopamine in presence of ascorbic acid, *Journal of Molecular Liquids* 72, 53-58
- Schenk H. [1966], Theoretische Betrachtungen über die Leitfähigkeit in einer Schüttung, In: *Das metallurgische und elektrische Verhalten von Koks, insbesondere von Erzkoks, unter den realen Bedingungen des elektrischen Niederschachtofens*, Springer
- Schmickler W. [1996], *Grundlagen der Elektrochemie*, Vieweg
- Schultze J.W. [1973], EXPERIMENTAL DETERMINATION AND INTERPRETATION OF THE ELECTROSORPTION VALENCY γ , *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 44, 1, 63-81

- Schultze J.W. [1974], ELECTROSORPTION VALENCY OF MIXED ELECTROSORPTION REACTIONS, *Electrochimica Acta* 19, 12, 913-919
- Schultze J.W. [1976], Bond formation in electrosorbates-I correlation between the electrosorption valency and Pauling's electronegativity for aqueous solutions, *Electrochimica Acta* 21, 5, 327-336
- Seaton N.A. [1989], A new analysis method for the determination of the pore-size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements, *Carbon* 27, 6, 853-861
- Sellitti C. [1990], Surface characterization of graphitized carbon fibers by attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy, *Carbon* 28, 1, 221-228
- Seo S.-J. [2010], Investigation on removal of hardness ions by capacitive deionization (CDI) for water softening applications, *Water Research* 44, 2267-2275
- Shaidarova I.G. [2006], Electrooxidation of oxalic acid at a carbon-paste electrode with deposited palladium nanoparticles, *Journal of Analytical Chemistry* 61, 4, 375-381
- Shapovalov V.L. [2006], Breakdown of the Gouy–Chapman Model for Highly Charged Langmuir Monolayers: Counterion Size Effect, *Journal of Physical Chemistry B* 110, 20, 10032-10040
- Shi H. [1996], Activated carbons and double layer capacitance, *Electrochimica Acta* 41, 10, 1633-1639
- Sing K.S.W. [1985], Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry* 57, 603-619
- Sing K.S.W. [1995], Physisorption of nitrogen by porous materials, *Journal of Porous Materials* 2, 5-8
- Sing K.S.W. [2004], Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials, *Adsorption Science & Technology* 22, 10, 773-782
- Sips R. [1948], On the structure of a catalyst surface, *The Journal of Chemical Physics* 16, 5, 490-495
- Sips R. [1950], On the structure of a catalyst surface. II, *The Journal of Chemical Physics* 18, 8, 1024-1026
- Sircar S., Why does the linear driving force model for adsorption kinetics work?, *Adsorption* 6, 10, (2000), 137-147
- Sis H. [2009], Effect of nonionic and ionic surfactants on zeta potential and dispersion properties of carbon black powders, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 341, 1-3, 60-67
- Shao Y. [2006], Comparative investigation of the resistance to electrochemical oxidation of carbon black and carbon nanotubes in aqueous sulfuric acid solution, *Electrochimica Acta* 51, 26, 5853-5857
- Shapira B. [2016], Side Reactions in Capacitive Deionization (CDI) Processes: The Role of Oxygen Reduction, *Electrochimica Acta* 220, 285-295
- Song X. [2010], Surface modification of coconut-based activated carbon by liquid-phase oxidation and its effects on lead ion adsorption, *Desalination* 255, 1-3, 78-83
- Sontheimer H. [1985], Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung, DVGW-Forschungsstelle
- Sontheimer H. [1988], Activated carbon for water treatment, DVGW-Forschungsstelle
- Souza L.P. [2011], Voltammetric determination of the antioxidant capacity in wine samples using a carbon nanotube modified electrode, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59, 14, 7620-7625
- Sowmiya S. [2016], Granular activated carbon as a particle electrode in three-dimensional electrochemical treatment of reactive black B from aqueous solution, *Environmental Progress & Sustainable Energy* 35, 6, 1616-1622
- Stern O. [1924], Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 30, 21-22, 508-516
- Stoeckli H.F. [1981], On the theoretical foundation of the Dubinin-Astakhov equation, *Carbon*, 19, 4, 325
- Suarez D. [1999], Contribution of Pyrone-Type Structures to Carbon Basicity: An ab Initio Study, *Langmuir* 15, 11, 3897-3904
- Summers R.S. [1988], Activated carbon adsorption of humic substances II. Size exclusion and electrostatic interactions, *Journal of Colloid and Interface Science* 122, 2, 382-397
- Summers R.S. [1989], The influence of background organic matter on GAC adsorption, *Journal American Water Works Association* 81, 5, 66-74
- Sun Z. [2017], Chemical bond between chloride ions and surface carboxyl groups on activated carbon, *Colloids and Surfaces: Physicochemical Engineering Aspects* 530, 53-59
- Sun Z. [2018], Effect of the electronegativity on the electrosorption selectivity of anions during capacitive deionization, *Chemosphere* 195, 282-290
- Suss M. E. [2017], Size-Based Ion Selectivity of Micropore Electric Double Layers in Capacitive Deionization Electrodes, *Journal of the Electrochemical Society* 164, 9, E270–E275
- Suwanayuen S. [1980], A gas adsorption isotherm equation based on vacancy solution theory, *AIChE Journal* 26, 1, 68-76
- Švancara I. [1999], TESTING OF UNMODIFIED CARBON PASTE ELECTRODES, *Chemické Listy* 93, 490-499
- Švancara I. [2001], Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 31, 4, 311-345

6. Literaturverzeichnis

- Švancara I. [2009], Carbon paste electrodes in the new millennium, *Central European Journal of Chemistry* 7, 4, 598-656
- Švancara I. [2009], Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers, and Notes, *Electroanalysis* 21, 1, 7-28
- Švancara I. [2011], Possibilities and Limitations of Carbon Paste Electrodes in Organic Electrochemistry, *Current Organic Chemistry* 15, 17, 3043-3058
- Tabti Z. [2013], Electrooxidation Methods to Produce Pseudocapacitance-containing Porous Carbons, *Electrochemistry* 81, 1-7
- Tabti Z. [2014], Tailoring the surface chemistry of activated carbon cloth by electrochemical methods, *Applied Materials & Interfaces* 6, 14, 11682-11691
- Tamon H. [1996], Influence of acidic surface oxides of activated carbon on gas adsorption characteristics, *Carbon* 34, 6, 741-746
- Tang W. [2017], Comparison of Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI) and membrane capacitive deionization (MCDI) water treatment processes, *Water Research* 120, 229-237
- Tarasevich M.R. [1987], Redox reactions of quinones on carbon materials, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 223, 1-2, 161-169
- Tchobanoglous G. [2002], *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, McGraw Hill Education, 4th Ed.
- Terzyk A.P. [2001], The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro: Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 177, 1, 23-45
- Tessmer C.H. [1997], Impact of Oxygen-Containing Surface Functional Groups on Activated Carbon Adsorption of Phenols, *Environmental Science & Technology* 31, 7, 1872-1878
- Thomas T. [2013], Multi-walled carbon nanotube modified carbon paste electrode as a sensor for the amperometric detection of L-tryptophan in biological samples, *Journal of Colloid and Interface Science* 402, 223-229
- Thommes M. [2010], Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials, *Chemie Ingenieur Technik* 82, 7, 1059-1073
- Thommes M. [2014], Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges, *Adsorption* 20, 233-250
- Thommes M. [2015], Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry* 87, 1051-1069
- Tobias H. [1983], The immersion potential of high surface electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 148, 2, 221-232
- Tóth, J. [1971], State Equations of the Solid-gas Interface Layers, *Acta Chimica Hungarica* 69, 311-328
- Tschöpe A. [2020], A magnetically induced fluidized-bed reactor for intensification of electrochemical reactions, *Chemical Engineering Journal* 396, 125326-125335
- Tschöpe A. [2020], Electrical conductivity of magnetically stabilized fluidized-bed electrodes – Chronoamperometric and impedance studies, *Chemical Engineering Journal* 396, 123845-123856
- Urbaniczky C. [1984], Voltammetric studies on carbon paste electrodes: The influence of paste composition on electrode capacity and kinetics, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 176, 1-2, 169-182
- Ustinov E.A. [2006], Pore size distribution analysis of activated carbons: Application of density functional theory using nongraphitized carbon black as a reference system, *Carbon*, 44, 653-663
- Vetter K.J. [1961], *Elektrochemische Kinetik*, Springer
- Vetter K.J. [1972], Potentialabhängigkeit von Elektrosorptionsgleichgewichten und die Elektrosorptionswertigkeit γ , *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 76, 920-927
- Vetter K.J. [1972], Stromfluß bei Elektrosorptionsprozessen und Elektrosorptionswertigkeit, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 76, 9, 927-933
- Vetter K.J. [1974], GENERAL ASPECTS OF THE ELECTROSORPTION VALENCY THERMODYNAMIC PROBLEMS AND NONTHERMODYNAMIC ANALYSIS, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 53, 1, 67-76
- Volkov A.G. [1997], Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrates ions across phospholipid bilayers, *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* 42, 2, 153-160
- Wedler G. [1970], *Adsorption*, Verlag Chemie, Weinheim
- Wang Y.Y. [1982], EFFECT OF PARTICLE CONDUCTIVITY OF A PACKED BED REACTOR ON THE ELECTROWINNING OF COPPER, *Hydrometallurgy* 8, 3, 231-239
- Wang J. [1984], Carbon paste electrodes modified with cation-exchange resin in differential pulse voltammetry, *Analytica Chimica Acta* 158, 15-22
- Wang J. [1984], Competition studies in voltammetric measurements based on extractive accumulation into carbon paste, *Journal Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 179, 1-2, 251-261

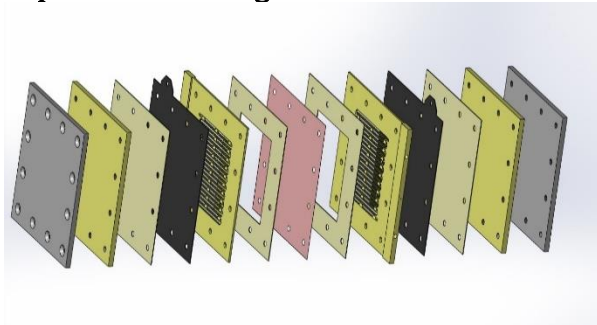
- Wang J. [1996], Zeolite-modified carbon paste electrode for selective monitoring of dopamine, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 407, 1-2, 183-187
- Wang J. [1996], Adsorptive stripping potentiometry of DNA at electrochemically pretreated carbon paste electrodes, *Electroanalysis* 8, 1, 20-24
- Wang L. [2009], Electrochemical regeneration of granular activated carbon saturated with organic compounds, *Chemical Engineering Journal* 155, 3, 763-768
- Wildner R.K. [2014], *Die Geschichte der Aktivkohle*, AVM
- Woodard F.E. [1986], ELECTROSORPTION OF ORGANICS ON THREE DIMENSIONAL CARBON FIBER ELECTRODES, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Chemistry* 214, 1-2, 303-330
- Worch E. [2012], *Adsorption Technology in Water Treatment - Fundamentals, Processes, and Modeling*, De Gruyter
- Wu P. [2012], Voltage Dependent Charge Storage Modes and Capacity in Subnanometer Pores, *Journal of Physical Chemistry Letters* 3, 1732-1737
- Wu T. [2015], Asymmetric Capacitive Deionization Utilizing Nitric Acid Treated Activated Carbon Fiber as the Cathode, *Electrochimica Acta* 176, 426-433
- Wu T. [2016], Surface-treated carbon electrodes with modified potential of zero charge for capacitive deionization, *Water Research* 93, 30-37
- Xiao J.X. [2005], Adsorption of cationic-anionic surfactant mixtures on activated carbon, *Carbon* 43, 5, 1032-1038
- Xing L. [2014], Activated carbon-enhanced ozonation of oxalate attributed to HO• oxidation in bulk solution and surface oxidation: Effects of the type and number of basic sites, *Chemical Engineering Journal* 245, 1, 71-79
- Xiong Y. [2002], An experimental investigation of chemical oxygen demand removal from the wastewater containing oxalic acid using three-phase three-dimensional electrode reactor, *Advances in Environmental Research* 7, 1, 139-145
- Xiong Y. [2003], Removal of formic acid from wastewater using three-phase three-dimensional electrode reactor, *Water Air and Soil Pollution* 144, 67-79
- Xu P. [2008], Treatment of brackish produced water using carbon aerogel-based capacitive deionization technology, *Water Research* 42, 10-11, 2605-2617
- Yang Y. [1994], In situ FTIR characterization of the electrooxidation of glassy carbon electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 364, 1-2, 23-30
- Yang K.L. [2001], Electrosorption of Ions from Aqueous Solutions by Carbon Aerogel: An Electrical Double-Layer Model, *Langmuir* 17, 6, 1961-1969
- Yang K.L. [2003], Electrosorption capacitance of nanostructured carbon aerogel obtained by cyclic voltammetry, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 540, 159-167
- Yang J. [2013], Ion-selective carbon nanotube electrodes in capacitive deionization, *Electrochimica Acta* 91, 11-19
- Yeh C.-L. [2015], Improved performance in capacitive deionization of activated carbon electrodes with a tunable mesopore and micropore ratio, *Desalination* 367, 60-68
- Ying T.Y. [2002], Electrosorption of ions from aqueous solutions by nanostructured carbon aerogel, *Journal of Colloid and Interface Science* 250, 18-27
- Yoon C.-M. [2011], Electrochemical surface oxidation of carbon nanofibers, *Carbon* 49, 1, 96-105
- Zafra M.C. [2013], Electrosorption of environmental concerning anions on a highly porous carbon aerogel, *Journal Electroanalytical Chemistry*, 708, 80-86
- Zapata-Benabith Z. [2012], Preparation, surface characteristics, and electrochemical double-layer capacitance of KOH-activated carbon aerogels and their O- and N-doped derivatives, *Journal of Power Sources* 219, 80-88
- Zdravkov B. [2007], Pore classification in the characterization of porous materials, *Open Chemistry* 5, 2, 385-395
- Zhao R. [2010], Charge Efficiency: A Functional Tool to Probe the Double-Layer Structure Inside of Porous Electrodes and Application in the Modeling of Capacitive Deionization, *Journal of Physical Chemistry Letters* 1, 1, 205-210
- Zhao R. [2012], Time-dependent ion selectivity in capacitive charging of porous electrodes, *Journal Colloid Interface Science* 384, 38-44
- Zhao Y. [2013], Performance comparison and energy consumption analysis of capacitive deionization and membrane capacitive deionization processes, *Desalination* 324, 127-133
- Zhou J. [2002], Molecular dynamics study on ionic hydration, *Fluid Phase Equilibria* 194-197, 257-270
- Zhou M.H. [2006], Electrochemical regeneration of activated carbon loaded with p-nitrophenol in a fluidized electrochemical reactor, *Electrochimica Acta* 51, 21, 4489-4496

6. Literaturverzeichnis

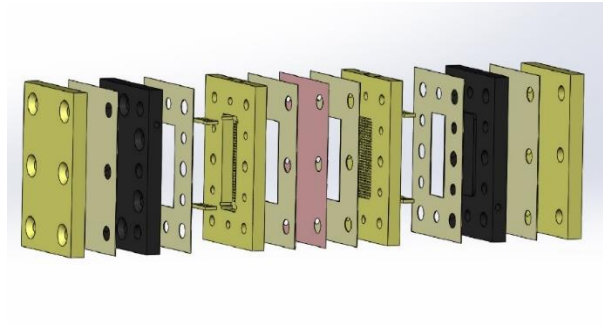
- Zhou J.-H. [2007], Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR, *Carbon* 45, 4, 785-796
- Zhan Y. [2012], Kinetics and isotherm studies on electrosorption of NaCl by activated carbon fiber, carbon nanotube and carbon nanotube-carbon nanofiber composite film, *Physica Status Solidi C* 9, 1, 55-58
- Zhang H. [2002], Regeneration of phenol-saturated activated carbon in an electrochemical reactor, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 77, 11, 1246-1250
- Zhang D. [2012], Enhanced capacitive deionization performance of graphene/carbon nanotube composites, *Journal of Materials Chemistry* 22, 29, 14696-14704
- Zima J. [2009], Recent Advances in Electroanalysis of Organic Compounds at Carbon Paste Electrodes, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 39, 3, 204-227
- Żóltowski P. [1976], Electrochemical properties of active carbon in acid and alkaline electrolytes, *Journal of Power Sources*, 1, 3, 285-298
- Zou L. [2008], Using mesoporous carbon electrodes for brackish water desalination, *Water Research* 42, 2340-2348
- Zou L. [2008], Using activated carbon electrode in electrosorptive deionization of brackish water, *Desalination* 225, 329-340

7. Anhang

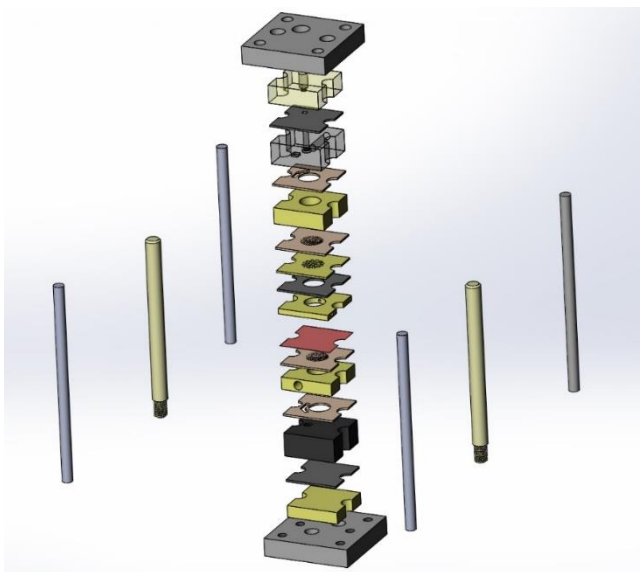
Explosionszeichnungen der Zellen



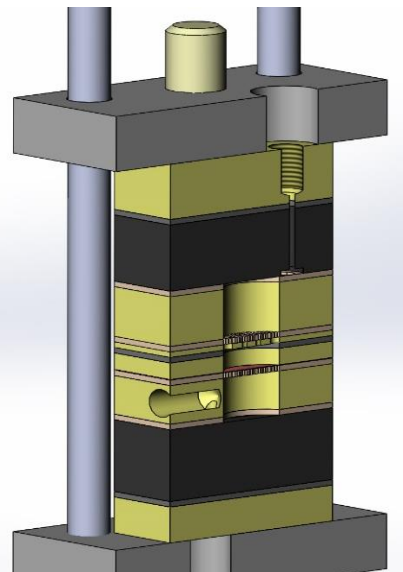
AA1: CDI Zelle



AA2: Filterpressenzelle

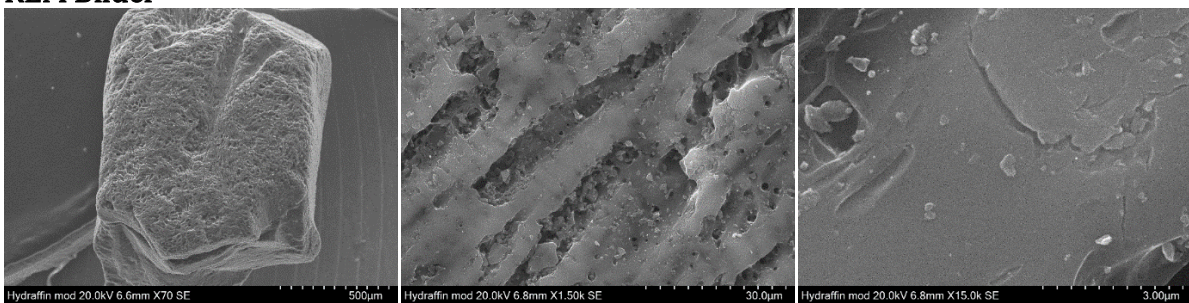


AA3: Filterpressenzelle mit variabler Schichtdicke

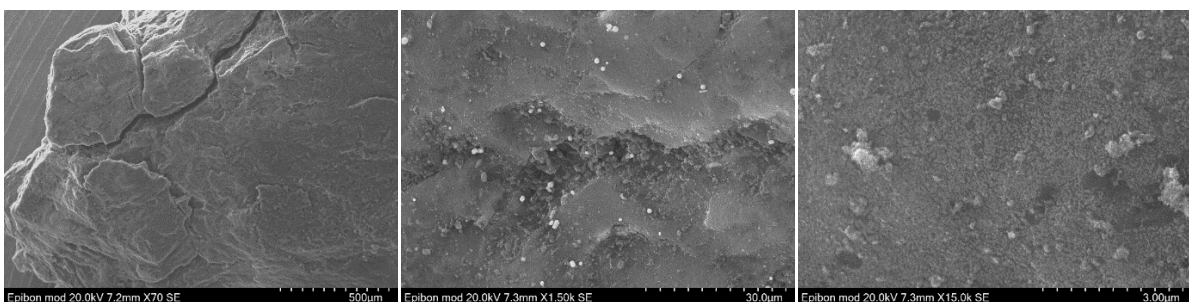


AA4: Schnitt durch Filterpressenzelle

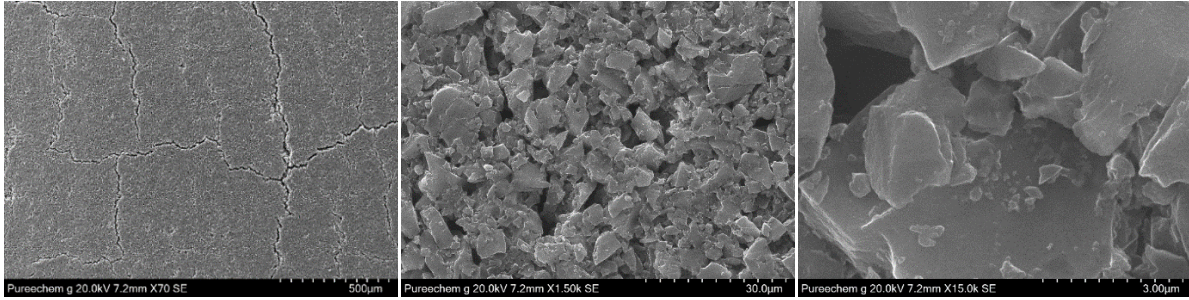
REM Bilder



AA5: Hydraffin mod

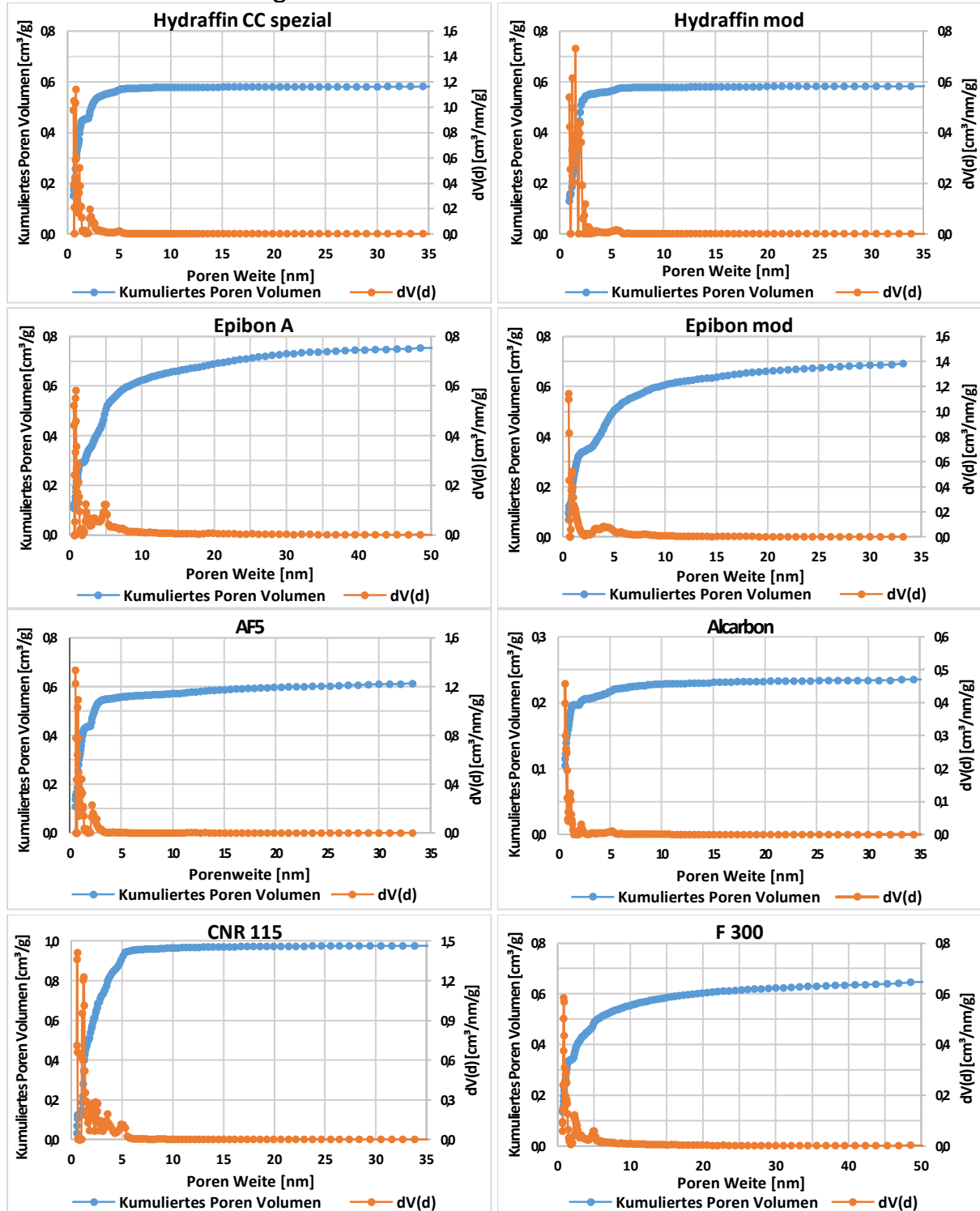


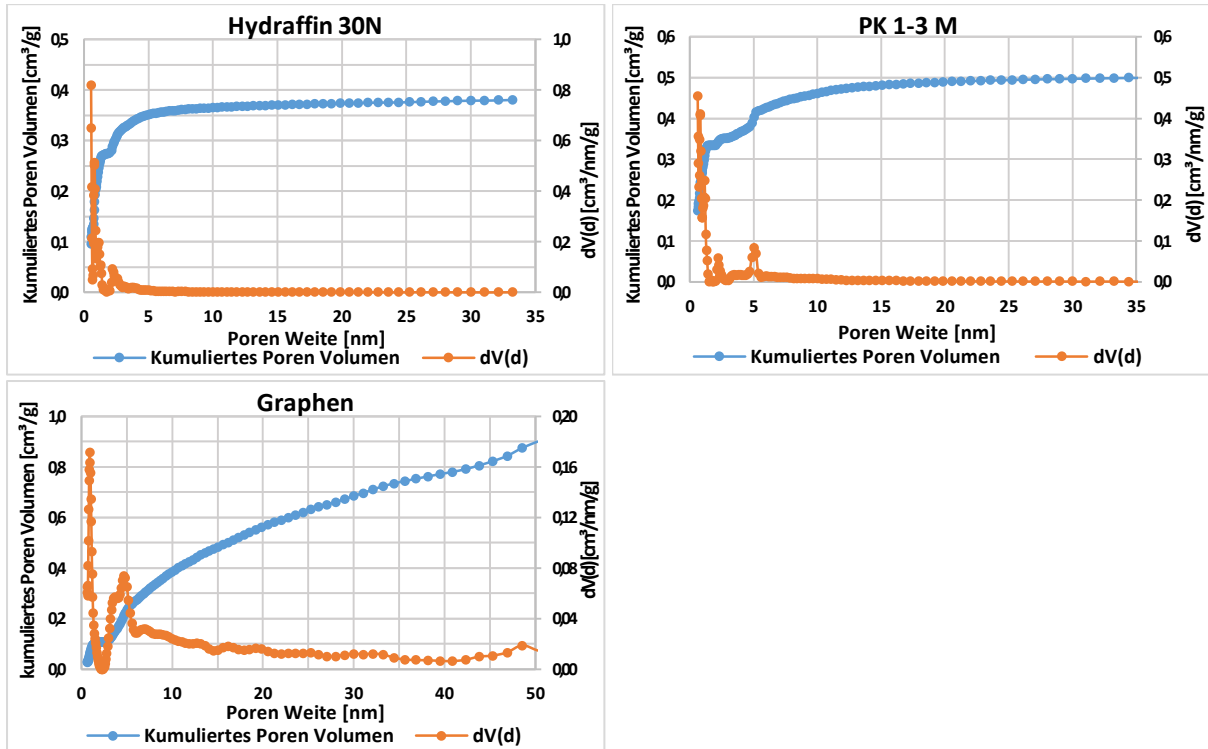
AA6: Epibon mod



AA7: Purechem Ecomite gebraucht

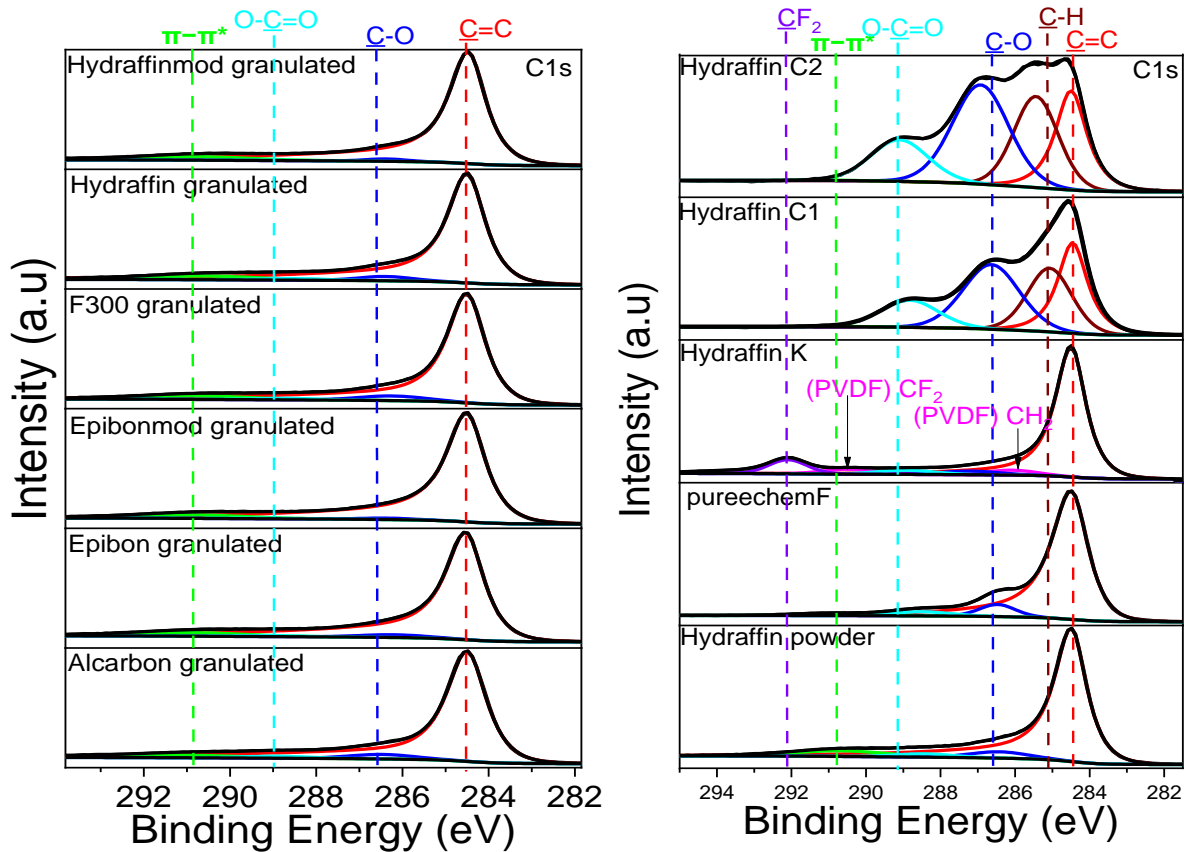
Porenradien & Verteilung





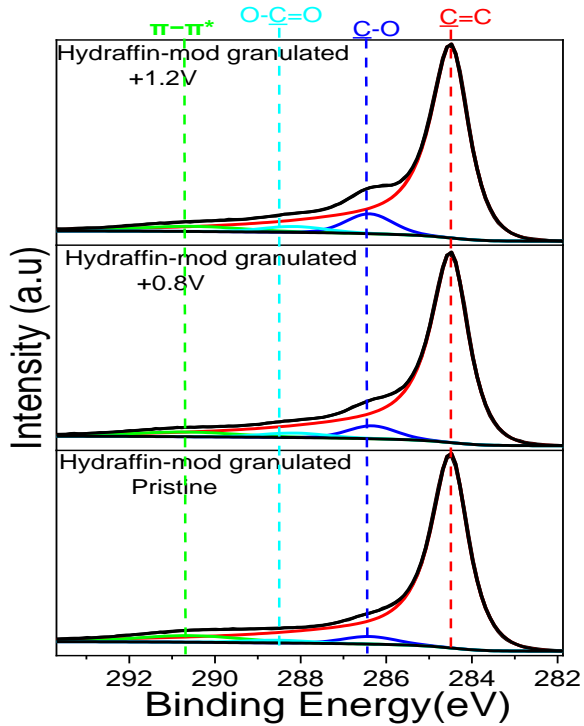
AA8 – AA18: Porenradien und Verteilungen Hydraffin CC spez., Hydraffin mod, Epibon A, Epibon mod, AF5, Alcarbon, CNR115, F300, Hydraffin 30N, PK 1-3M und Graphen

XPS Spektren

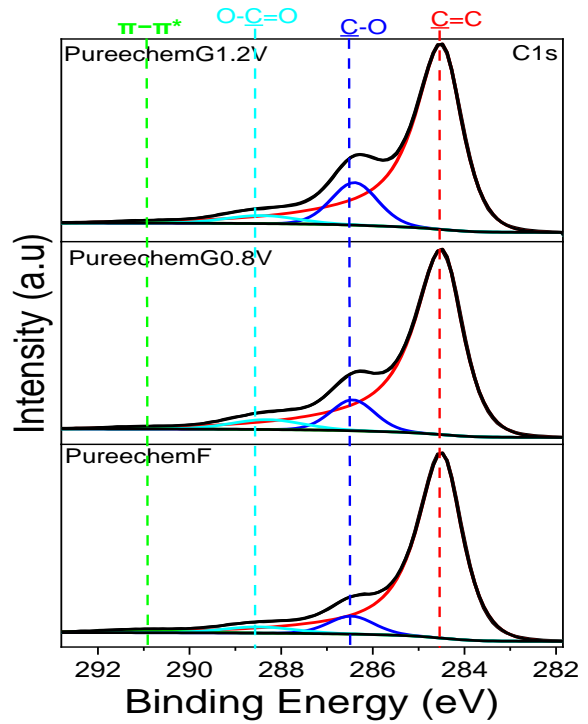


AA19: XPS Spektren: Hydraffin mod, Hydraffin CC spez., F300, Epibon mod, Epibon A, Alcarbon

AA20: XPS Spektren: beschichtete Elektrode C2, beschichtete Elektrode C1, kalandrierte Elektrode, Purechem Ecomite, Hydraffin CC spez. Pulver

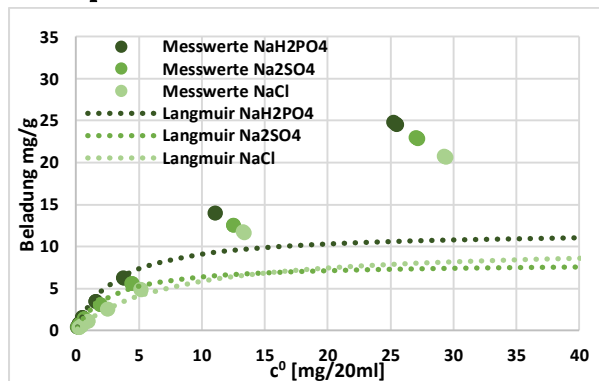


AA21: XPS Spektren: Hydriffin mod nach Strombelastung (+1,2 V & +0,8 V) sowie frisch (pristine)

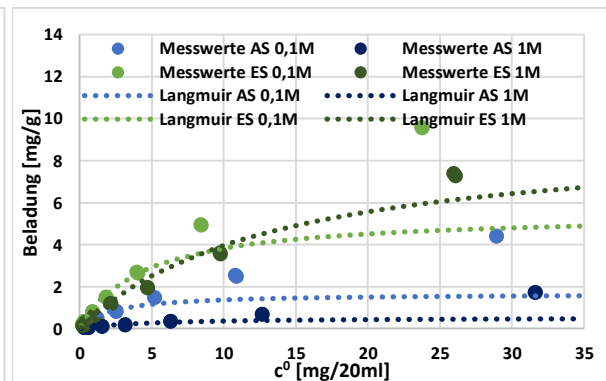


AA22: XPS Spektren: Purechem Ecomite nach Strombelastung (G1,2 V & G0,8 V) sowie frisch (F)

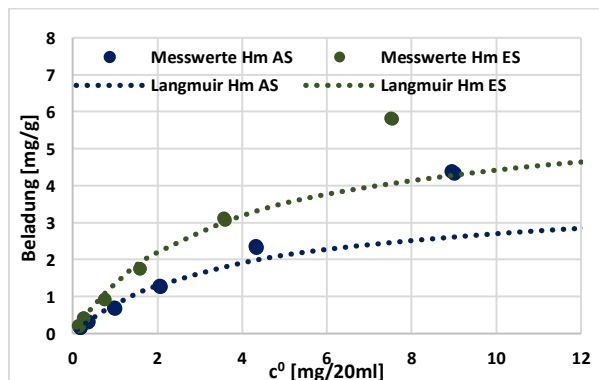
Adsorptionsisothermen



AA23: Langmuir Isothermen Hydriffin CC spez., Essigsäure, 0,1 M NaH₂PO₄ / Na₂SO₄ / NaCl, pH 5,7

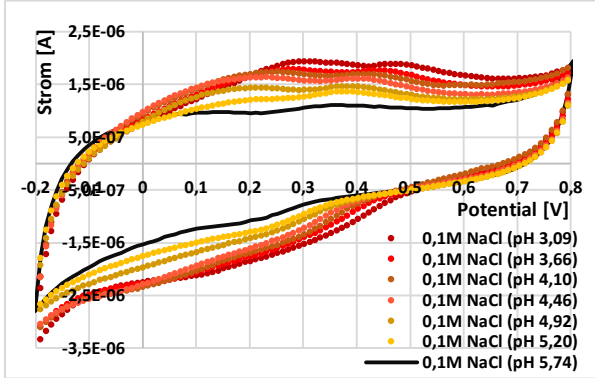


AA24: Langmuir Isothermen Hydriffin CC spez., Mischung Ameisensäure + Essigsäure, 0,1 M NaCl/ 1 M NaCl, pH 5,7

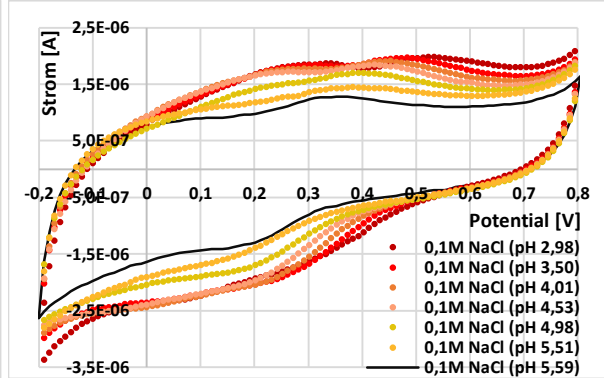


AA25: Langmuir Isothermen Hydriffin mod(Hm), Mischung Ameisensäure + Essigsäure, 0,1 M NaCl, pH 5,7

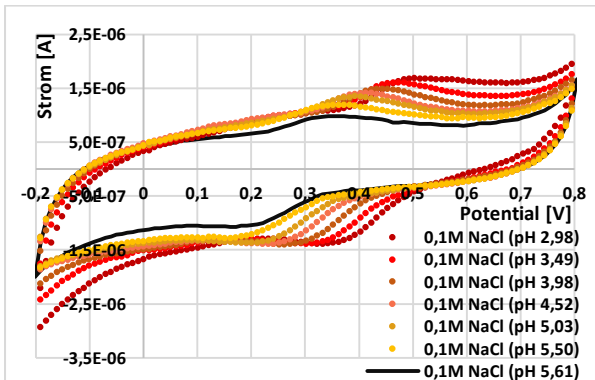
Kohlen-Pulver-Elektrode



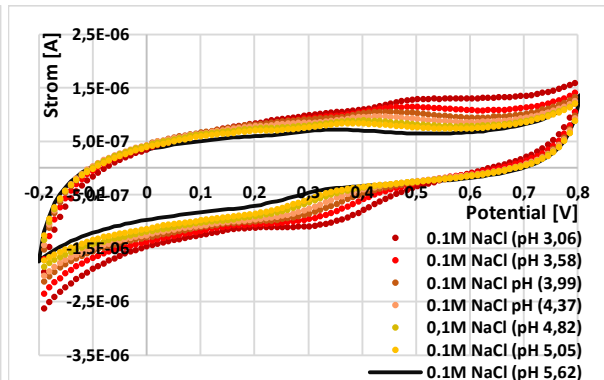
AA26: Hydraffin CC spez.: pH-Abhängigkeit (pH 3 -> 5,7)



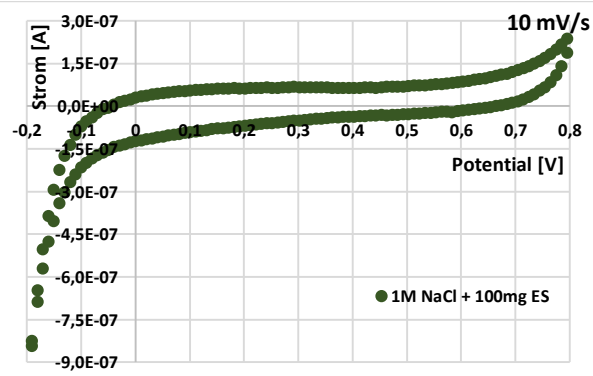
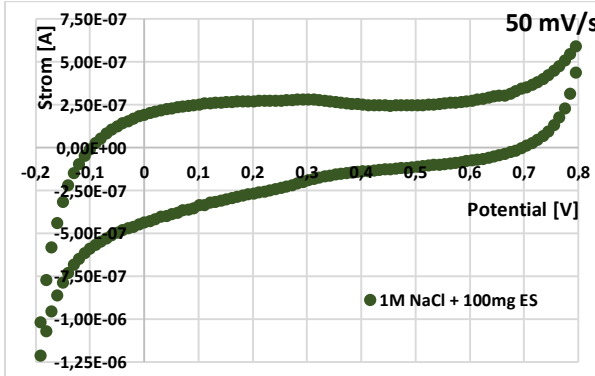
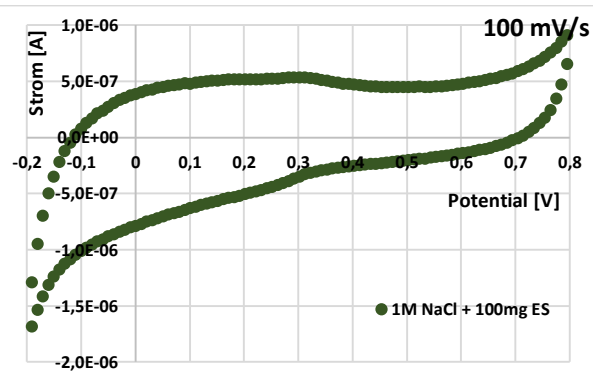
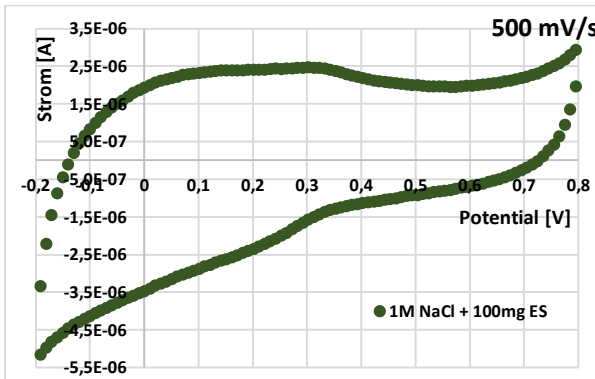
AA27: Hydraffin CC spez.: pH-Abhängigkeit (pH 5,6 -> 3)



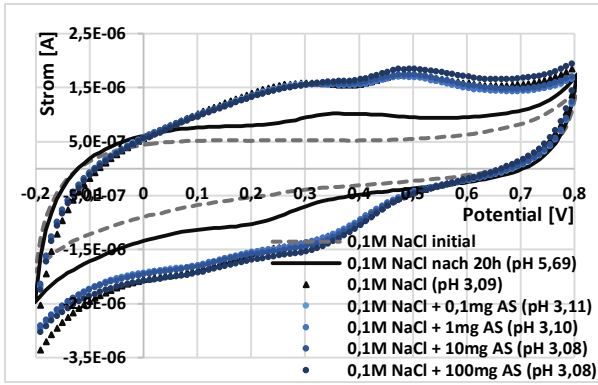
AA28: Epibon A: pH-Abhängigkeit (pH 3 -> 5,6)



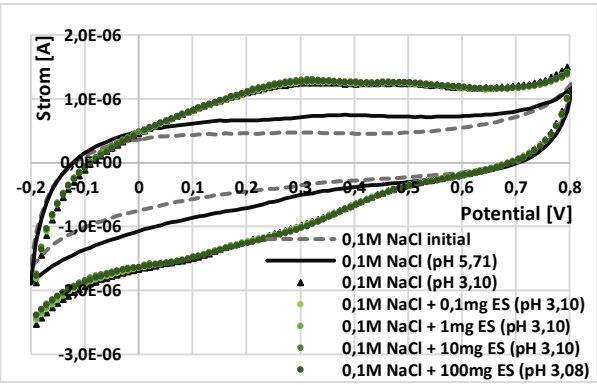
AA29: Epibon A: pH-Abhängigkeit (pH 5,6 -> 3)



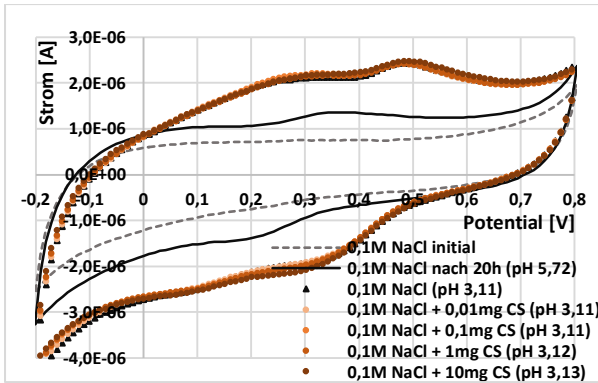
AA30a-d: Hydraffin CC spez., 1 M NaCl, 100 mg Essigsäure, Variation der Vorschubgeschwindigkeit ($v = 500, 100, 50, 10 \text{ mV/s}$)



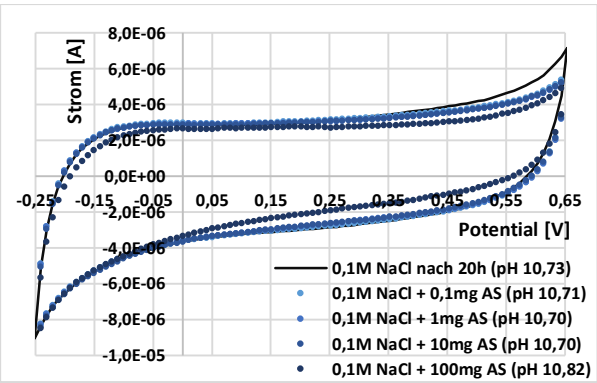
AA31: Hydraffin CC spez., saure 0,1 M NaCl Lösung (pH ~ 3,1), Ameisensäure (c = 0,1 - 100 mg)



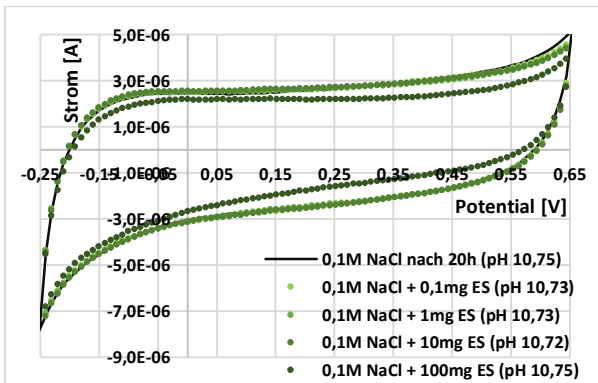
AA32: Hydraffin CC spez., saure 0,1 M NaCl Lösung (pH ~ 3,1), Essigsäure (c = 0,1 - 100 mg)



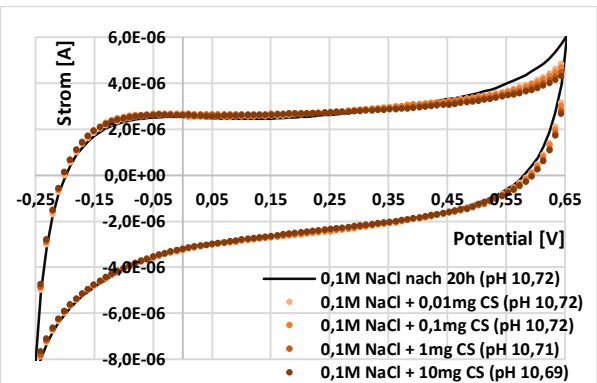
AA33: Hydraffin CC spez., saure 0,1 M NaCl Lösung (pH ~ 3,1), Capronsäure (c = 0,01 - 10 mg)



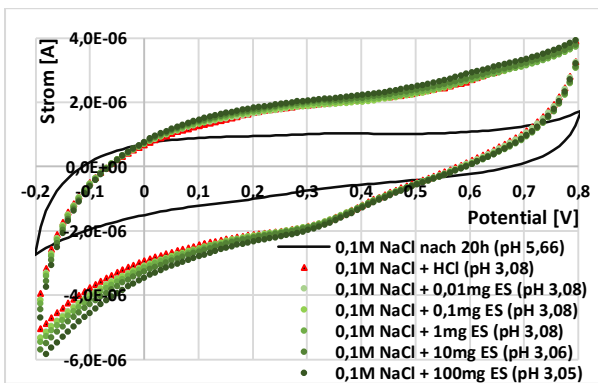
AA34: Hydraffin CC spez., basische 0,1 M NaCl Lsg. (pH ~ 10,7), Ameisensäure (c = 0,1 - 100 mg)



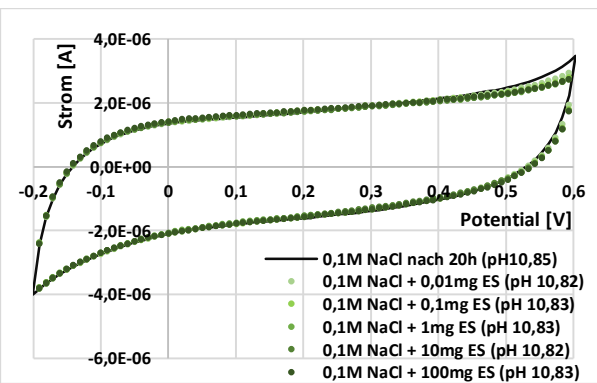
AA35: Hydraffin CC spez., basische 0,1 M NaCl Lösung (pH ~ 10,7), Essigsäure (c = 0,1 - 100 mg)



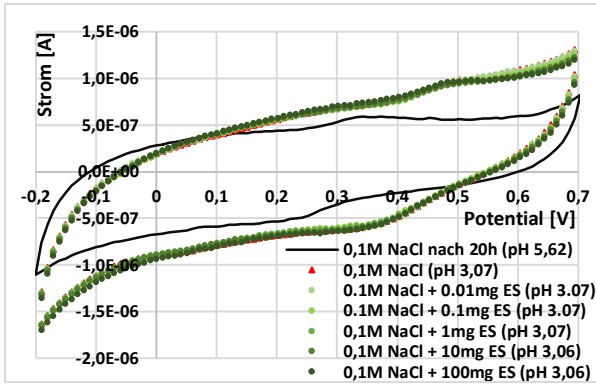
AA36: Hydraffin CC spezial, basische 0,1 M NaCl Lösung (pH ~ 10,7), Capronsäure (c = 0,1 - 100 mg)



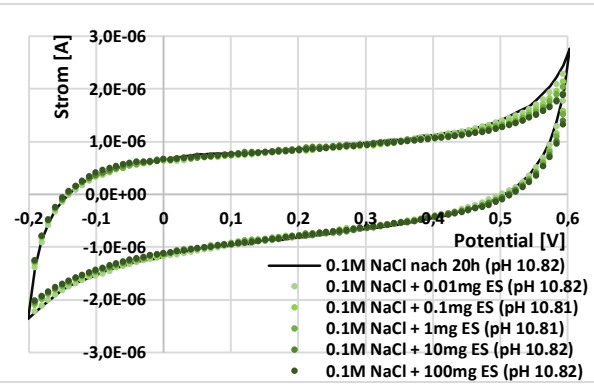
AA37: Alcarbon, saure 0,1 M NaCl Lösung (pH ~ 3,1), Essigsäure (c = 0,01 - 100 mg)



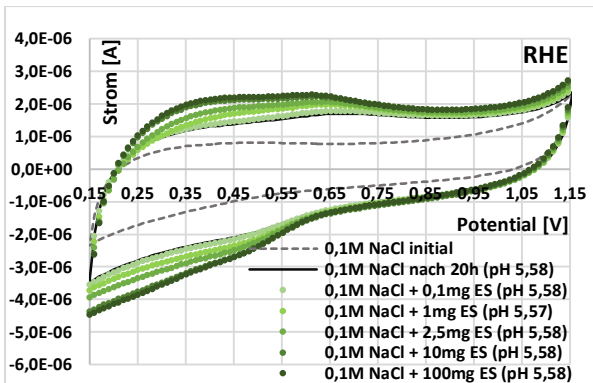
AA38: Alcarbon, basische 0,1 M NaCl Lösung (pH ~ 10,8), Essigsäure (c = 0,01 - 100 mg)



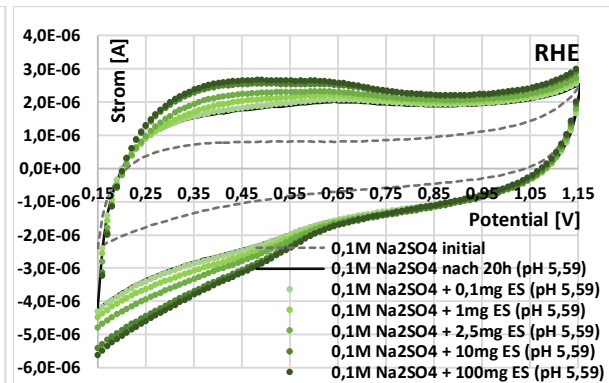
AA39: F300, saure 0,1 M NaCl Lösung (pH ~ 3,1), Essigsäure (c = 0,01 - 100 mg)



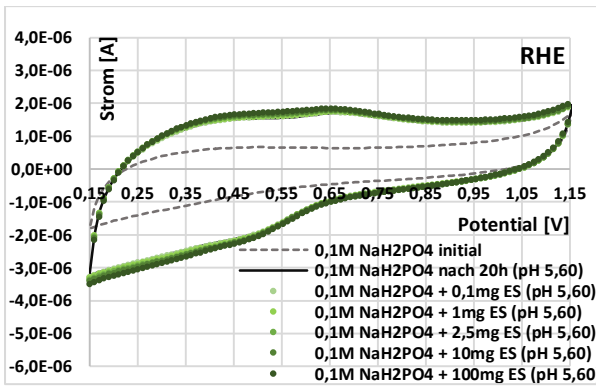
AA40: F300, basische 0,1 M NaCl Lösung (pH ~ 10,8), Essigsäure (c = 0,01 - 100 mg)



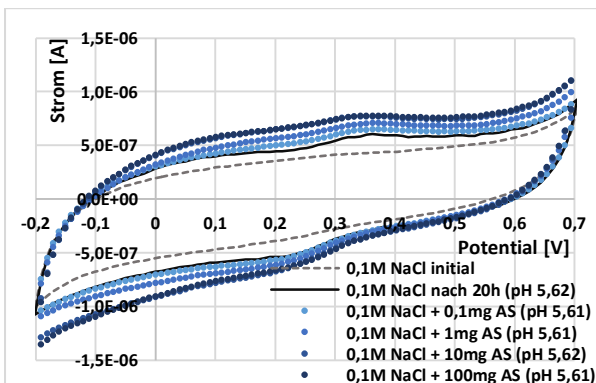
AA41: Hydraffin CC spez., schwach saure 0,1 M NaCl Lösung (pH ~ 5,6), Essigsäure (c = 0,1 - 100 mg)



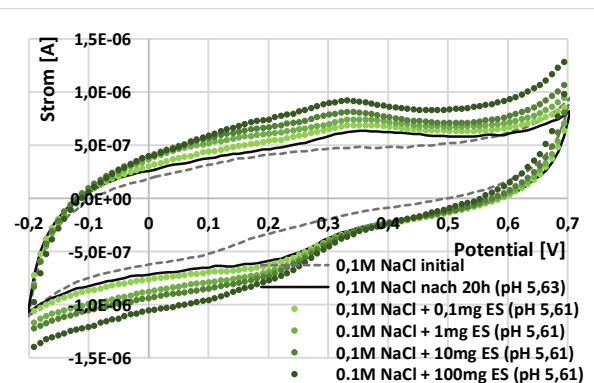
AA42: Hydraffin CC spez., schwach saure 0,1 M Na₂SO₄ Lsg (pH ~ 5,6), Essigsäure (c = 0,1 - 100 mg)



AA43: Hydraffin CC spezial, schwach saure 0,1 M NaH₂PO₄ Lsg. (pH ~ 5,6), Essigsäure (c = 0,1 - 100 mg)

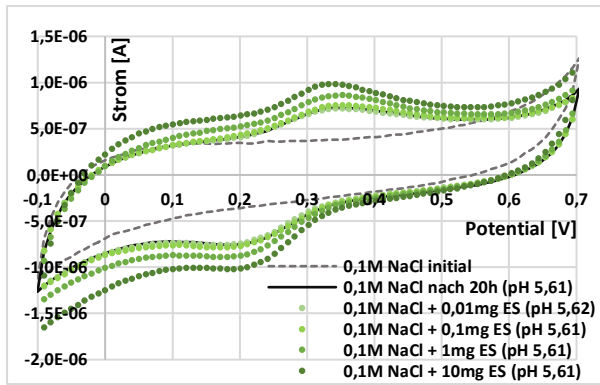


AA44: F300, schwach saure 0,1 M NaCl Lösung (pH 5,6), Ameisensäure (c = 0,1 - 100 mg)

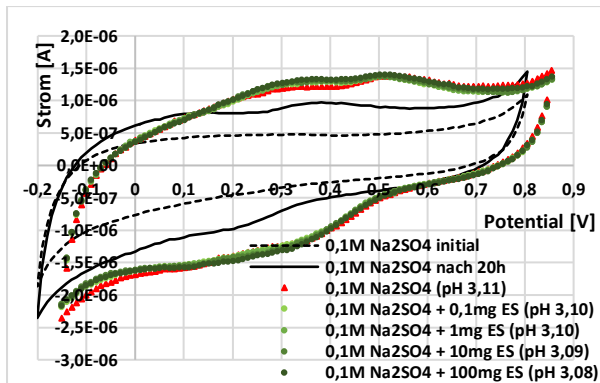


AA45: F300, schwach saure 0,1 M NaCl Lösung (pH 5,6), Essigsäure (c = 0,1 - 100 mg)

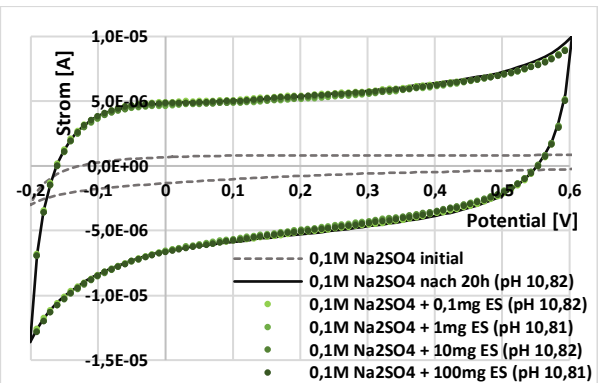
7, Anhang



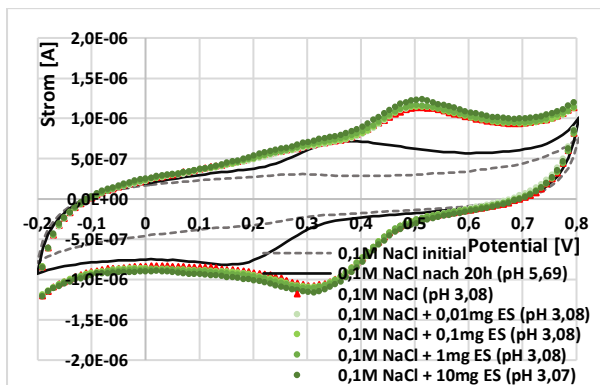
AA46: PK 1-3M, schwach saure 0,1 M NaCl Lösung (pH 5,6), Essigsäure (c = 0,01 - 10 mg)



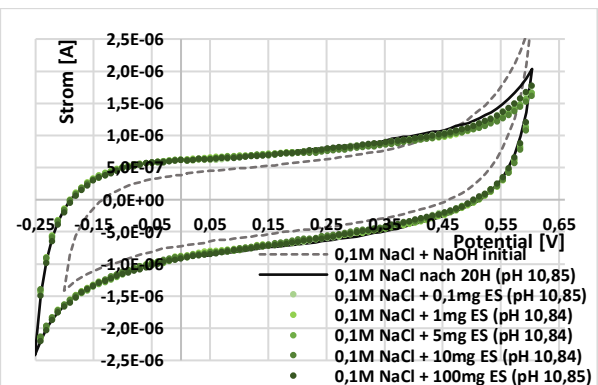
AA47: Hydraffin CC spez., saure 0,1 M Na₂SO₄ Lösung (pH ~ 3,1), Essigsäure (c = 0,1 - 100 mg)



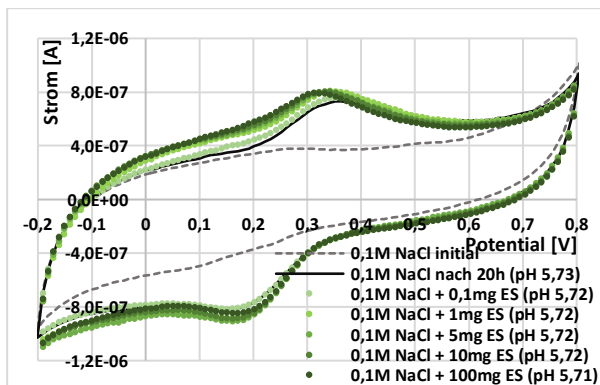
AA48: Hydraffin CC spez., basische 0,1 M Na₂SO₄ Lösung (pH ~ 10,8), Essigsäure (c = 0,1 - 100 mg)



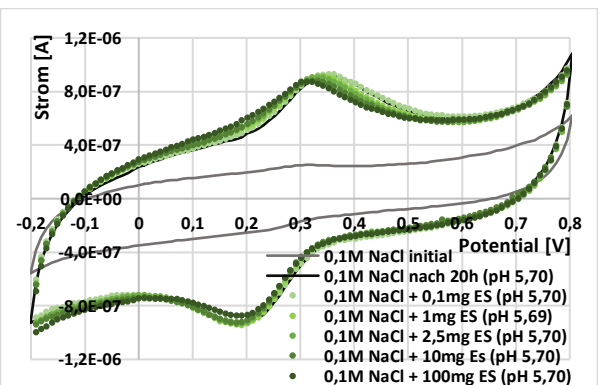
AA49: Hydraffin mod, saure 0,1 M NaCl Lösung (pH ~ 5,6), Essigsäure (c = 0,1 - 100 mg)



AA50: Hydraffin mod, basische 0,1 M NaCl Lösung (pH ~ 10,8), Essigsäure (c = 0,1 - 100 mg)

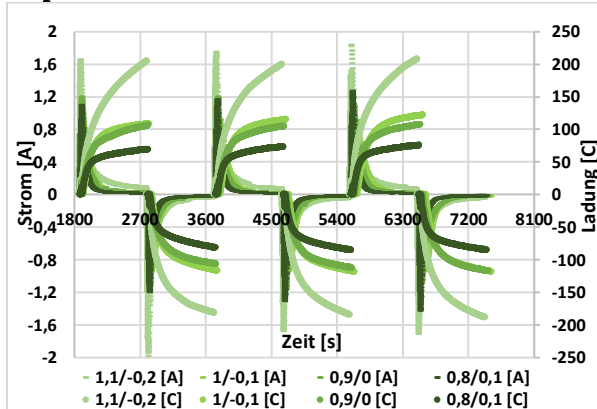


AA51: Hydraffin mod, schwach saure 0,1 M NaCl Lösung (pH 5,6), Essigsäure (c = 0,1 - 100 mg)

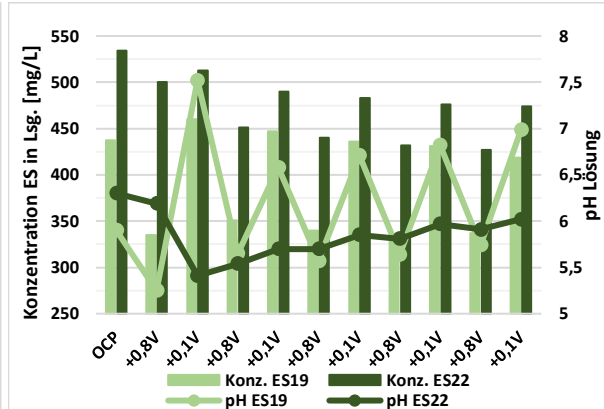


AA52: Epibon mod, schwach saure 0,1 M NaCl Lösung (pH 5,6), Essigsäure (c = 0,1 - 100 mg)

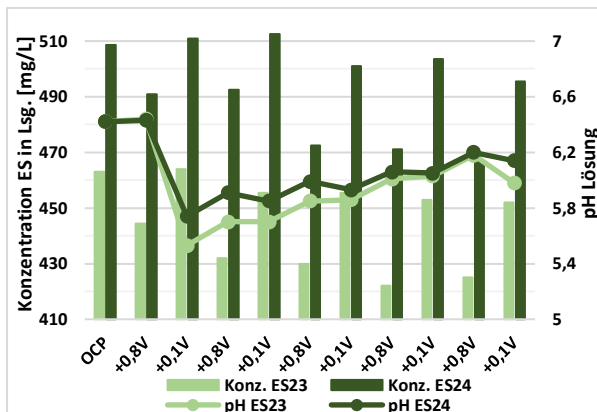
Kapazitive Deionisation



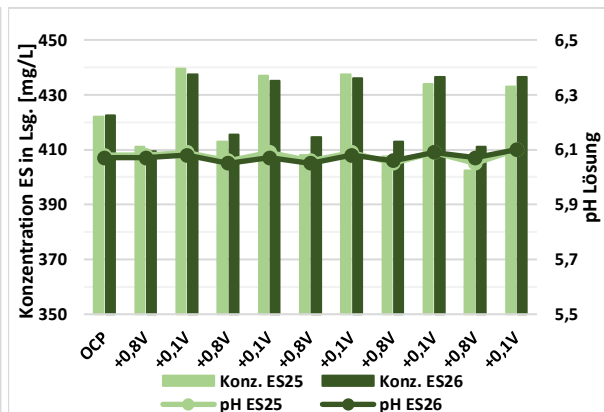
AA53: Strom/Zeit - Ladung/Zeit Kurven in Abhängigkeit von den anodischen respektive kathodischen Potentialen



AA54: Vergleich Experimente vor und nach Anpassung der Elektrodenregeneration, Halbzyklen je 30 min



AA55: Acetat-Elektrosorption/Desorption an Purechem Ecomite aus 0,1 M Na₂SO₄ Lösung

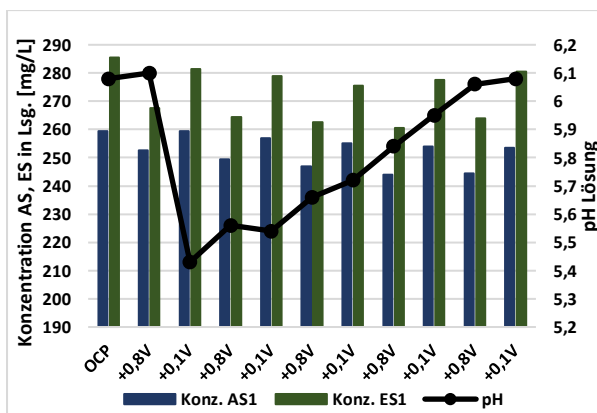


AA56: Acetat-Elektrosorption/Desorption an Purechem Ecomite aus 0,1 M NaH₂PO₄ Lösung

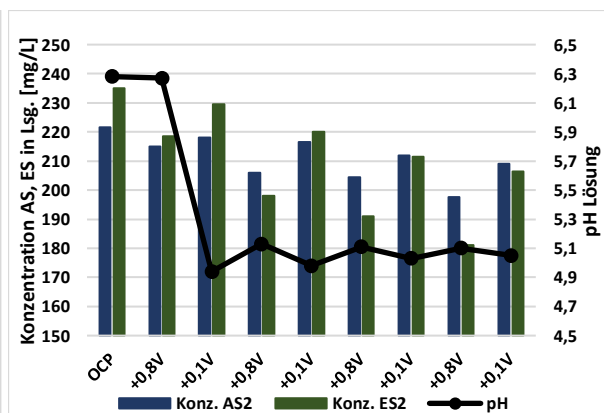
TA1: Ladungseffizienz Essigsäure Elektrosorption/Desorption aus 0,1M Na₂SO₄ respektive NaH₂PO₄ Lösung

ES 0,1 M Na ₂ SO ₄	Ads.	Des.
Effizienz Λ [%] ES23	5,24	4,75
Effizienz Λ [%] ES24	5,31	4,02

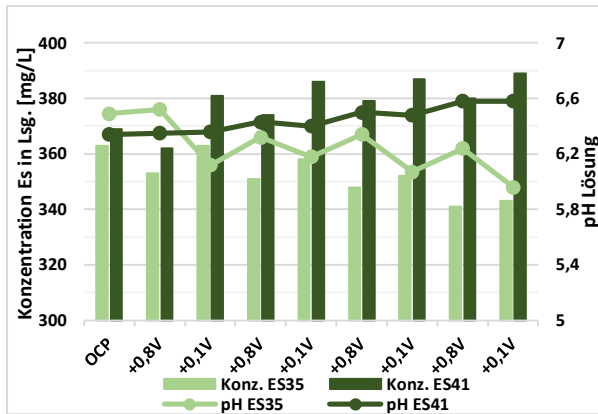
ES 0,1 M NaH ₂ PO ₄	Ads.	Des.
Effizienz Λ [%] ES25	5,24	4,75
Effizienz Λ [%] ES26	5,31	4,02



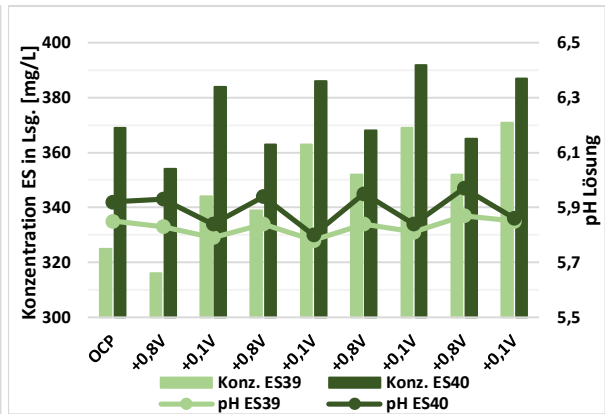
AA57: Elektrosorption/Desorption einer Mischung aus Ameisen- und Essigsäure in 0,1 M NaCl Lösung an Purechem Ecomite



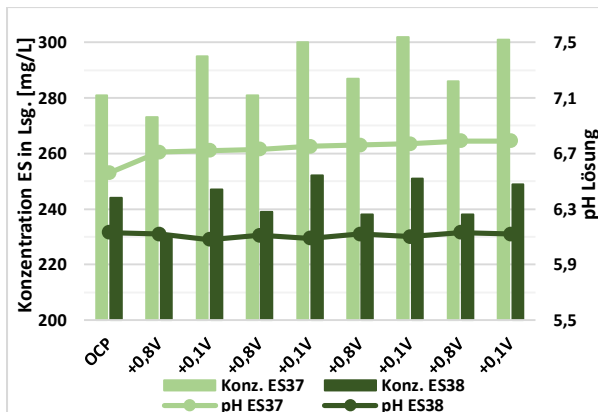
AA58: Elektrosorption/Desorption einer Mischung aus Ameisen- und Essigsäure in 0,1 M NaCl Lösung an Purechem Ecomite



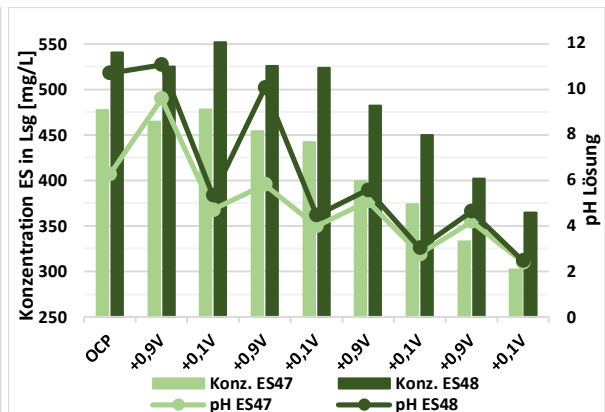
AA59: Acetat-Elektrosorption/Desorption an beschichteter Elektrode aus 0,1 M NaCl Lösung



AA60: Acetat-Elektrosorption/Desorption an beschichteter Elektrode aus 0,1 M Na₂SO₄ Lösung

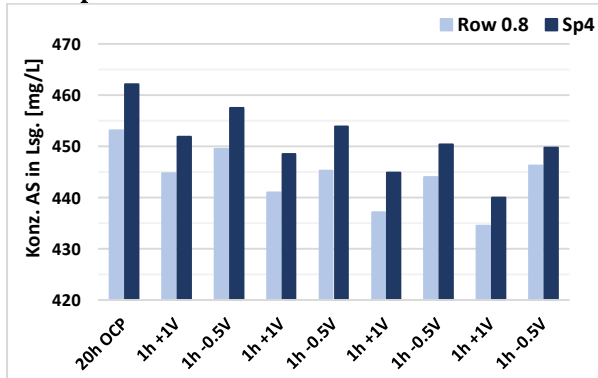


AA61: Acetat-Elektrosorption/Desorption an beschichteter Elektrode aus 0,1 M NaH₂PO₄ Lösung

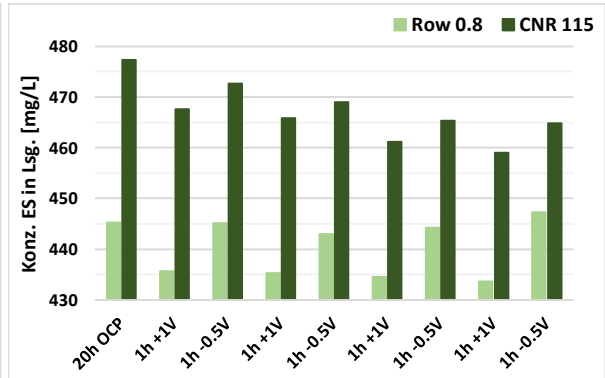


AA62: Acetat-Elektrosorption/Desorption an kalandrierter Elektrode aus 0,1 M NaCl Lösung

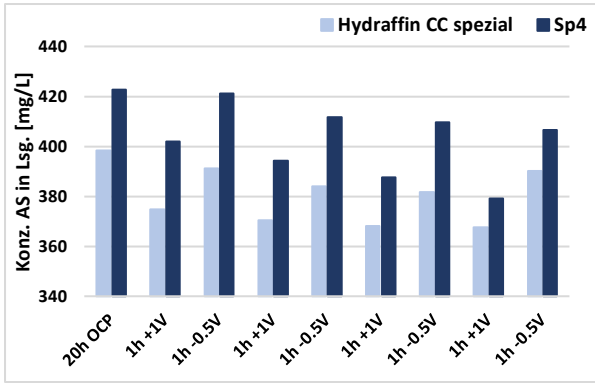
Filterpressenzelle



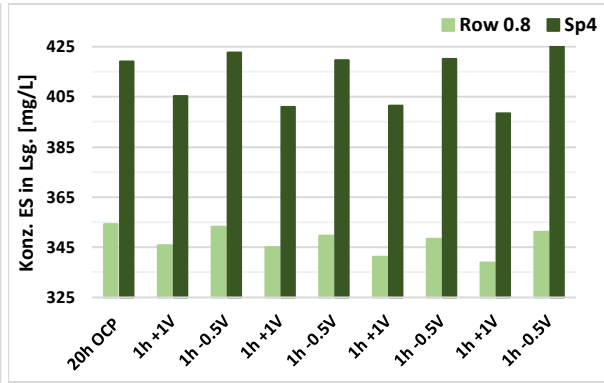
AA63: Potential gesteuerte Ameisensäureadsorption/-desorption aus 0,1 M NaCl Lösung an Cabot Row 0.8 respektive Fraunhofer SP4



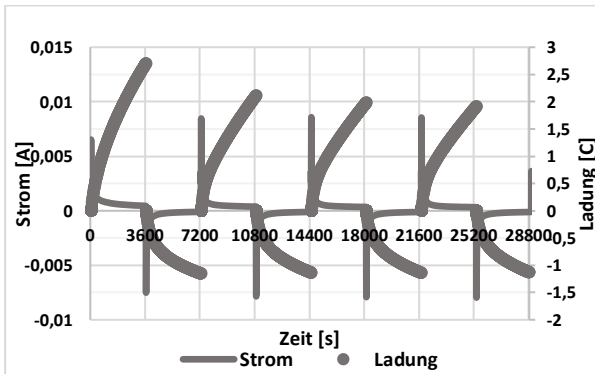
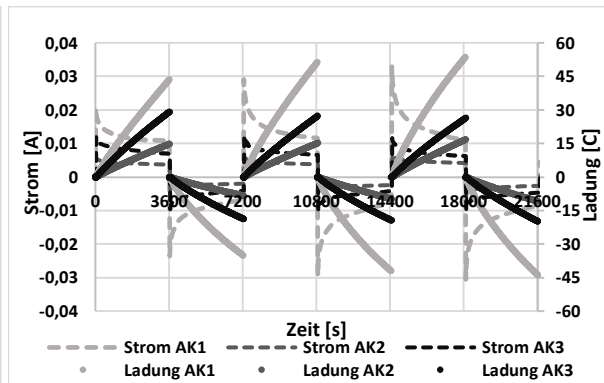
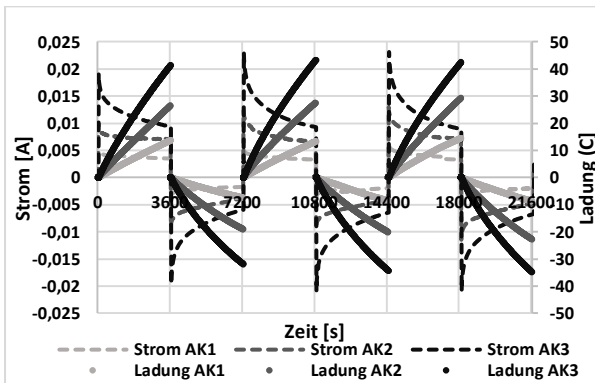
AA64: Potential gesteuerte Essigsäureadsorption/-desorption aus 0,1 M NaCl Lösung an Cabot Row 0.8 respektive CNR115



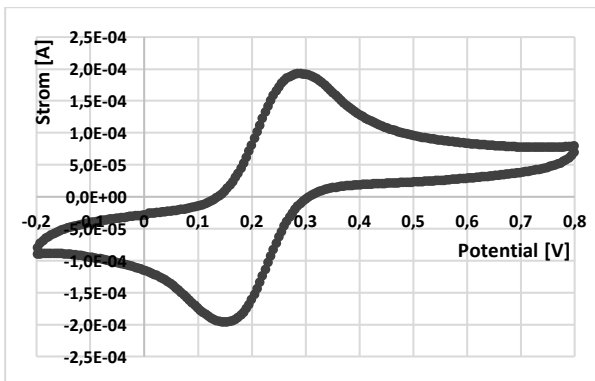
AA65: Potential gesteuerte Ameisensäure-adsorption/-desorption aus 0,1 M NaH₂PO₄ Lösung an Hydraffin CC spez. respektive Fraunhofer SP4



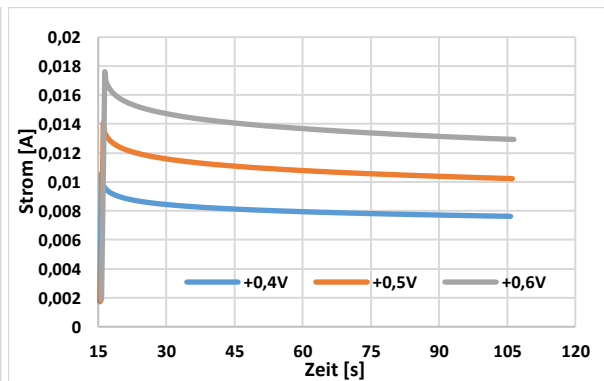
AA66: Potential gesteuerte Essigsäureadsorption/-desorption aus 0,1 M NaH₂PO₄ Lösung an Cabot Row 0.8 respektive Fraunhofer SP4



AA69: Strom/Zeit- respektive Ladung/Zeit Verlauf reine 0,1 M NaCl Lösung in leerer Zelle



AA70: Zyklovoltammogramm einer 5 mM K₄[Fe(CN)₆]/K₃[Fe(CN)₆] Lösung an Graphit Elektroden, $v = 10 \text{ mV/s}$, Referenz Ag/AgCl



AA71: Hydraffin CC spezial, Schichtdicke 15 mm, Chronoamperometrische Strom/Zeit Kurven bei Potentialen von 0,4, 0,5 und 0,6 V vs Ag/AgCl